Ueber
Oxytriazol-, Triphenylmethan-
und
Xanthonverbindungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen philosophischen Fakultät (II. Sektion)

der

kgl. bayer. Ludwigs-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Hans Aickelin

aus Reutlingen.

Tübingen.

Buchdruckerei von Hermann Kirschmer.

1908.

Ueber

Oxytriazol-, Triphenylmethan-

und

Xanthonverbindungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen philosophischen Fakultät (II. Sektion)

der

kgl. bayer. Ludwigs-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Hans Aickelin

aus Reutlingen.

Tübingen.

Buchdruckerei von Hermann Kirschmer.

1908.

Meinen Eltern!

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern Herrn Professor Dr. O. Dimroth, auf dessen Veranlassung und unter dessen liebenswürdiger Leitung der erste, und Herrn Geheimrat Professor Dr. Adolf Ritter von Baeyer, auf dessen Anregung und unter dessen stets hilfsbereiter Führung der zweite und dritte Teil der Arbeit entstand, für das meinen Studien entgegengebrachte Interesse meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Inhaltsübersicht.

Seite

Ueber 5-Oxy-1,2,3-triazole.

Theoretischer Teil 3
Experimenteller Teil 8
5-Oxy-1,2,3-Triazol-4-Karbonsäuremethylester 8
5-Triazolon-4-Karbonsäuremethyester 9
Bestimmung der Umlagerungsgeschwindigkeit Enol ⟶ Ketoform 10
5-Oxy-triazol 11
4-Toluolazo-5-Oxytriazol 11
Dibenzoyloxytriazol 12
4-Isonitroso-5-triazolon 12

Ueber Triphenylmethanverbindungen.

Einleitung und theoretischer Teil 17
Experimenteller Teil 48
Tri-p-bromtriphenylkarbinolchlorid-Ferrichlorid 50
Tri-p-chlortriphenylkarbinolbromid-Ferrichlorid 50
Tri-p-jodtriphenylkarbinolchlorid-Eisenchlorid 51
Tri-p-chlortriphenylkarbinolbromid-Eisenbromid 51

Ueber Xanthonverbindungen.

Einleitung und theoretischer Teil 55
Experimenteller Teil 72
2,7-Dinitroxanthon 72
2,7-Diaminoxanthon 73
2,7-Dioxyxanthon 73
2,7-Dimethoxyxanthon 74
1,7-Dimethoxyphenylxanthydrol 75
1,7-Dioxyphenylxanthydrolchlorid 76
Amid des 1,7-Dioxyphenylxanthydrols 77
Aethyläther des 1,7-Dioxyphenylxanthydrols 78

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548315_0059

Ueber 5-Oxy-1,2,3-triazole.

Theoretischer Teil.

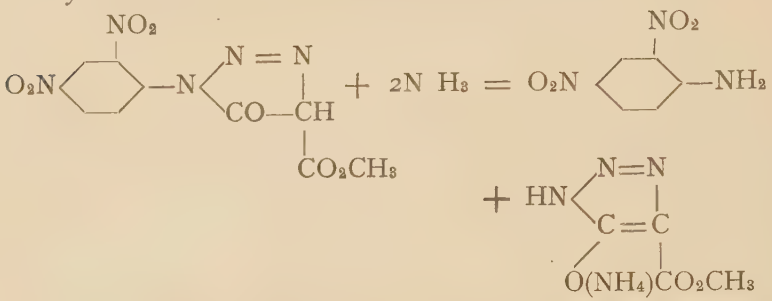
Der von Dimroth[1]) entdeckte 1-Phenyl-5-oxy-1,2,3-triazol-4-karbonsäuremethylester und sein Desmotropes, der 1-Phenyl-5-triazolon-4-karbonsäuremethylester, war von besonderer Bedeutung für die Chemie der desmotropen Verbindungen, da es bei ihm erstmals gelang, die Geschwindigkeit der Umlagerung der Enol- in die Ketoform und den Einfluss der Temperatur und des Lösungsmittels auf diese Umlagerung genau zahlenmässig festzulegen. Die Einführung von Substituenten, positiven und negativen, in die Phenylgruppe des Esters ergab interessante Aufschlüsse über die Abhängigkeit der Umlagerungsgeschwindigkeit und des Gleichgewichtszustandes von der Natur der eingeführten Substitutionsgruppen.

Es erschien nun von Wichtigkeit, das Verhalten des Grundkörpers der von Dimroth und seinen Schülern untersuchten 1-Phenyl-5-oxy-1,2,3-triazol-4-karbonsäuremethylester, des 5-Oxy-1,2,3-triazol-4-karbonsäuremethylesters kennen zu lernen, wobei vor allem der modificierende Einfluss, den der Ersatz der Phenylgruppe durch Wasserstoff auf die Umlagerungsgeschwindigkeit der Enol- in die Ketoform ausüben musste, interessierte. Ein weiterer Zweck der Arbeit war die Darstellung des 5-Oxy-1,2,3-triazols, das ebenfalls in Bezug auf Tautomerieverhältnisse untersucht werden sollte.

Ausgangsmaterial für die Gewinnung des Oxytriazolkarbonsäuremethylesters war der 1(2,4)-Dinitrophenyl-5-triazolon-4-karbonsäuremethylester[2]). Es war zu erwarten, dass dieser Ester beim Erhitzen mit Alkalien in Dinitrophenol und den gesuchten Ester zerlegt wird, wie dies bei anderen 2,4-dinitrierten Benzol-

1) Ann. 335,1 [1904].
2) Ber. 39, 4391 [1906].

derivaten schon beobachtet wurde. So liefert bekanntlich 2,4-Dinitranilin unter diesen Umständen Dinitrophenol und Ammoniak, 2,4-Dinitrophenylazid 2,4-Dinitrophenol und Stickstoffwasserstoffsäure. Im vorliegenden Fall erwies sich Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im Einschlussrohr vorteilhafter als die Spaltung mittels Alkalien, da die Trennung der so entstehenden Produkte, Dinitranilin und Ammonsalz des 5-Oxy-1,2,3-triazol-4-karbonsäuremethylesters:



leichter gelingt als die Trennung der bei Anwendung von Alkalien entstehenden Alkalisalze von Dinitrophenol und Triazolkarbonsäureester. Die Spaltung mittels alkoholischen Kalis lieferte neben Dinitroanisol stets auch Dinitrophenol, weshalb auch diese Methode nicht zur Anwendung kam.

Aus dem Ammonsalz des Oxytriazolkarbonsäureesters erhält man durch Umsetzen mit Baryumacetat das schön krystallisierende Baryumsalz und aus diesem durch Behandeln mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure den freien 5-Oxy-1,2,3-triazol-4-karbonsäuremethyläther. Die saure Reaktion seiner wässrigen Lösung und die intensiv braunrote Färbung, die sie mit Eisenchlorid gibt, kennzeichnen ihn als Enol.

Der Ersatz der negativen Phenylgruppe durch den positiven Wasserstoff hat die Enolform wesentlich stabiler gemacht. Während der Phenyloxytriazolkarbonsäureester schon beim kurzen Kochen in alkoholischer Lösung quantitativ in die Ketoform übergeht, können wässrige und alkoholische Lösungen des Oxytriazolkarbonsäureesters geraume Zeit zum Sieden erhitzt werden, ohne dass diese Umlagerung einen nennenswerten Betrag erreicht. Dieses Resultat war nach den Untersuchungen von Stahl[1]) und Brahn[2]) vorauszusehen, die gefunden hatten,

1) Ann. 338, 143 [1905].
2) Brahn, Diss., Tübingen 1906.

dass die Stabilität des Enols mit abnehmender Acidität der substituierenden Reste wächst, während umgekehrt die Ketoform die begünstigte ist, wenn stark saure Reste an den Oxytriazolkern gebunden sind. Dies ergibt sich am deutlichsten aus einem Vergleich der Umlagerungsgeschwindigkeit der Enol- in die Ketoform bei verschieden substituierten Oxytriazolkarbonsäuremethylestern. Setzt man z. B. diese Geschwindigkeit beim Benzylester-1, so erhält man folgende Reihe:

Benzyloxytriazolkarbonsäureester	=	1
Phenyl	„	„	= 411
Nitrophenyl	„	„	= 20600
Dinitrophenyl	„	„	= ∞

d. h. der letztere ist überhaupt nur in der Ketoform bekannt. Der Oxytriazolkarbonsäureester selbst ist, wie eine angenäherte Bestimmung seiner Umlagerungskonstanten ergab, in obiger Tabelle noch über den Benzyl- und Phenylester zu stellen. Die Ermittelung der Konstanten erfolgte in äthylalkoholischer Lösung bei Siedetemperatur und ergab den Wert:

$$K\,78^0 = 0{,}0069$$

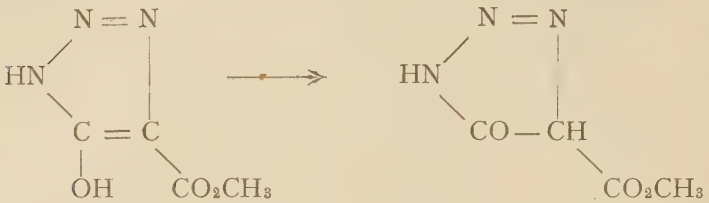
Sie wurde berechnet nach der Gleichung für monomolekulare Reaktionen $k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$, wobei a die ursprünglich vorhandene Enolmenge, und a—x die zur Zeit t noch vorhandene bedeutet. Der so für die Temperatur 78° gefundene Wert lässt sich mit Hilfe des von Brahn für den Benzylester in Aethylalkohol ermittelten Temperaturkoeffizienten 4,2 (berechnet aus $\frac{k_t + 10}{k_t}$) umrechnen auf 25° und gestattet dann einen Vergleich mit den für die andern Ester ermittelten Werten:

1. Oxytriazolkarbonsäureester K_{25} = 0, 00 00 03
2. Benzyloxytriazolkarbonsäureester „ = 0, 00 00 264
3. Phenyloxytriazolkarbonsäureester „ = 0, 01 01 7

Die Substitution des Phenyls im Phenyloxytriazolkarbonsäureester durch Wasserstoff hat also eine Verschiebung der Stabilität der Enolform in derselben Richtung und in noch erhöhterem Masse bewirkt, wie eine Substitution durch die stark positive Benzylgruppe, ein neuer Beweis dafür, dass die von Claisen und Hantzsch vertretenen Ansichten über die Beständigkeit von Hydroxylformen im Gebiete der Oxytriazole nicht gültig sind. Claisen war bekanntlich auf Grund seiner

Arbeiten über Diketone zu dem Resultat gekommen: „Die Neigung zur Bildung von Hydroxylformen tritt um so mehr hervor, je negativer oder je zahlreicher die mit dem Methankohlenstoffatom verbundenen Acylreste sind“ und Hantzsch sagt im Anschluss an seine Arbeiten über die Desmotropie der Nitrokörper: „In den Molekülen R CH_2 NO_2 vergrössert zunehmende Negativität der Gruppe R die Stabilität der Isonitrokörper und natürlich auch zunehmende Positivität die Stabilität der echten Nitrokörper.“

Analog dem Phenyloxytriazolkarbonsäureester geht auch der Oxytriazolkarbonsäureester beim Erhitzen über in seine desmotrope Form, den 5-Triazolonkarbonsäureester, dessen wässrige Lösung neutral reagiert und mit Eisenchlorid keine Färbung gibt.



Die Umlagerung Enol ⟶ Ketoform lässt sich rückgängig machen dadurch, dass man den Ketoester in der berechneten Menge Natriumäthylat löst und das so entstehende Natriumsalz mit verdünnter Salzsäure zersetzt. Man erhält dabei reinen Enolester zurück.

Kocht man die wässrige Lösung des Enolesters mit Kalilauge, so tritt Verseifung ein und man erhält eine Lösung, die ohne Zweifel das Dikaliumsalz der 5-Oxytriazolkarbonsäure enthält. Diese Säure wurde jedoch nicht isoliert. Säuert man die Lösung ihres Dikaliumsalzes in der Kälte an, so erfolgt keine Gasentwicklung, beim Kochen aber entweicht stürmisch Kohlendioxyd. Die 5-Oxy-triazol-4-karbonsäure ist, ebenso wie die 1-Phenyl-5-oxy-triazolkarbonsäure, in der Hitze unbeständig und geht unter Abspaltung von CO_2 in 5-Oxytriazol über, das man durch Abdunsten der sauren Lösung, Extraktion des Salzrückstandes mit absolutem Alkohol und Verdunsten dieser Lösung im Vakuum in Form von farblosen Nadeln erhält.

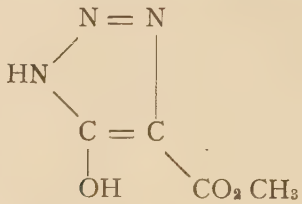
Das Oxytriazol durch Erhitzen über seinen Schmelzpunkt in das entsprechende Triazolon umzulagern gelang nicht, da es sich dabei, analog dem Phenyloxytriazol, zersetzt.

Von Derivaten des Oxytriazols wurden noch dargestellt eine Dibenzoylverbindung, das 4-Toluol-azo-5-oxytriazol und das Kalium- und Natriumsalz des 4-Isonitroso-5-triazolons.

Aeusserer Umstände halber wurde die Arbeit vor vollständiger Erreichung des gesteckten Zieles abgebrochen.

Experimenteller Teil.

5-Oxy-1,2,3-Triazol-4-karbonsäuremethylester.



20 g Dinitrophenyltriazolenkarbonsäuremethylester werden mit 80 ccm gesättigtem methylalkoholischem Ammoniak zwölf Stunden lang im Einschlussrohr auf 100° erhitzt. Nach beendigter Reaktion hat sich das ursprünglich entstandene Ammonsalz des Dinitrophenyloxytriazolkarbonsäureesters in ein Gemisch von Dinitranilin und dem Ammonsalz des Oxytriazolkarbonsäureesters verwandelt. Man saugt die alkoholisch-ammoniakalische Mutterlauge ab und digeriert den krystallinischen Rückstand mit warmem Wasser, wobei das Ammonsalz in Lösung geht. Kleine Mengen Dinitranilin, die sich gleichzeitig lösen, entfernt man durch Ausschütteln mit Aether. Aus der etwas eingeengten wässrigen Lösung krystallisiert auf Zusatz von Baryumacetat (12 g) das Baryumsalz des Oxytriazolkarbonsäureesters in langen, farblosen Nadeln aus. Ausbeute 12—13 g.

Analyse: 0,2132 g Substanz gaben 0,0972 g $BaSO_4$.

$(C_4H_4O_3N_3)_2\ Ba + 5\ H_2O$ Ba Ber. 26,91 Gef. 26,81

Den freien Ester erhält man aus dem Baryumsalz durch Umsetzen mit der äquivalenten Menge Schwefelsäure in wässriger Lösung. Beim Eindunsten erscheint er in Form von farblosen, warzigen Krystallaggregaten. Schmp. 141° (bei vorherigem Anheizen des Bades auf etwa 135°).

Der Oxytriazolkarbonsäureester ist mässig leicht löslich in kaltem Wasser, sehr leicht löslich in warmem, ebenso in Alkohol und Aceton, sehr schwer löslich in Aether, Chloroform und Benzol. Er wird durd Eisenchlorid in wässriger und alkoholischer Lösung intensiv braunrot gefärbt, besitzt also Enolcharakter. Die wässrige Lösung reagiert stark sauer und scheidet aus einem Gemisch von Kaliumjodid und -jodat Jod aus

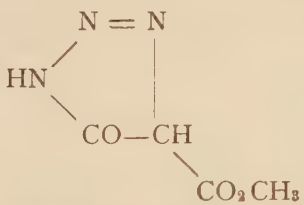
Analyse: 0,1673 g Subst. gaben 0,2073 g CO_2 u. 0,0558 g H_2O
0,1874 g „ „ 50,6 ccm N (18°; 713 mm).

$C_4H_5O_3N_3$	Ber. C 33,57	H 3,50	N 29,37
	Gef. C 33,77	H 3,70	N 29,15

Ausser dem oben beschriebenen neutralen Baryumsalz liefert der Oxytriazolkarbonsäureester noch ein basisches Salz. Versetzt man nämlich eine Lösung des neutralen Salzes mit Barytwasser, so scheiden sich alsbald Kryställchen eines neuen Baryumsalzes aus. Eine Baryumbestimmung ergab 44,20 % Ba statt 45,06 %, wie sie ein Salz $C_4H_4N_3O_3$. Ba OH + H_2O fordern würde. Krystallisiert man dieses Salz aus verdünnter Essigsäure um, so erhält man wieder die langen Nadeln des neutralen Salzes.

Die Salze des Enolesters mit Schwermetallen (Mn, Zn, Cn, Pb, Hg, Ag) sind amorphe, flockige Niederschläge.

5-Triazolon-4-Karbonsäuremethylester.



Erhitzt man den Enolester im Schwefelsäurebad, so schmilzt er bei 141°, erstarrt dann aber sofort wieder krystallinisch und schmilzt von neuem unter Zersetzung bei 150—151°. Zur präparativen Darstellung des Ketoesters hält man die Schmelze etwa 5 Minuten lang auf Schmelztemperatur und krystallisiert sie nach dem Erkalten aus warmem Wasser um. Man erhält so centimeterlange, ganz schwach gelblich gefärbte Nadeln. Sie sind in kaltem Wasser sehr schwer löslich, löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform. Ihre wässrige Lösung gibt mit

Eisenchlorid keine Reaktion. Von kalter Soda werden sie nicht gelöst.

Analyse: 0,1249 g Substanz gaben 33,0 ccm N (13°, 718 mm).
$C_4H_5O_3N_3$ Ber. N 29,37% Gef. 29,30%

Löst man den Ketoester in der berechneten Menge Natriumäthylat, so fällt nach kurzer Zeit das Natriumsalz des Enolesters aus, das nach dem Absaugen und Zersetzen mit Salzsäure reinen Enolester vom Schmp. 141° liefert.

Bestimmung der Umlagerungsgeschwindigkeit Enol ⟶ Ketoform.

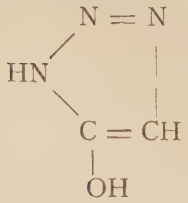
Diese Bestimmung, die lediglich zur Orientierung dienen sollte, und daher auf Genauigkeit keinen Anspruch machen kann, erfolgte in der Weise, dass eine gewisse Menge Enol in Alkohol gelöst und ein abgemessenes Volumen dieser Lösung (10 ccm) in ein Gemisch von 10 ccm einer Lösung von Jodkalium in Wasser und 10 ccm einer Lösung von jodsaurem Kalium in Wasser gegossen wurde. Das Enol bewirkt Ausscheidung von Jod, dessen Menge mittels $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung bestimmt wurde. Nachdem so der Anfangstiter der Lösung erkannt war, wurde sie zum Sieden erhitzt und von Zeit zu Zeit Proben entnommen, deren Enolgehalt auf die angegebene Weise bestimmt wurde. Im Masse als Umlagerung der Enol- in die Ketoform eintritt, sinkt der Titer:

t	Titer	0,4343 k
0	9,1	
40	7,1	0,00269
60	6,0	0,00301
85	5,15	0,00291
100	4,6	0,00296
120	4,2	0,00280
140	3,5	0,00296
185	2,4	0,00313
205	2,1	0,00311
225	1,85	0,00308
245	1,5	0,00320
	Mittel	0,00299

$$K_{78^0} = 0{,}0069$$

$$K_{25^0} = \frac{K_{78^0}}{4{,}2^{(7{,}8-2{,}5)}} = \frac{K_{78}}{4{,}2^{5{,}3}} = \frac{K_{78}}{2010} = 0{,}000003$$

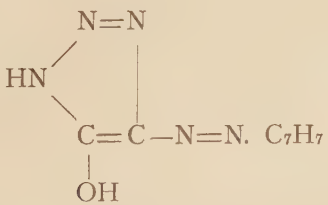
5-Oxy-triazol.



Man erhitzt eine wässrige Lösung von 1 Mol. Oxytriazolkarbonsäureester mit etwas mehr als 2 Mol. Kalihydrat eine Stunde lang zum Sieden und gibt dann in der Wärme die dem Alkali entsprechende Menge Schwefelsäure zu, wobei sich lebhaft Kohlensäure entwickelt. Man kocht, bis alle CO_2 ausgetrieben ist und dunstet im Vakuum ein. Aus dem Gemisch von Kaliumsulfat und Oxytriazol löst man letzteres mit absolutem Alkohol — Spuren mit in Lösung gegangener Schwefelsäure, die überschüssig zugesetzt wurde, werden mit Baryt entfernt — und lässt zur Isolierung des Oxytriazols die alkoholische Lösung im Vakuum verdunsten. Man erhält so rosettenförmig angeordnete Nadeln, in Wasser und Alkohol spielend leicht löslich, etwas weniger leicht in Eisessig, schwer in Aether, so gut wie unlöslich in Benzol und Ligroïn. Die wässrige Lösung reagiert stark sauer, löst Baryumkarbonat unter CO_2-Entwicklung und färbt sich mit Eisecnhlorid tief braunrot, enthält also ein ausgesprochenes Enol. Der Schmelzpunkt wurde zu 130° gefunden. Curtius und Darapsky[1]), die dasselbe Oxytriazol durch Umlagerung aus Diazoacetamid erhielten, geben als Schmelzpunkt 135° an. Im übrigen stimmen die beiden Oxytriazole in ihren Eigenschaften überein.

Analyse: 0,1216 g Substanz gaben 54,0 ccm N (18°,722 mm)
$C_2H_3N_3O$ Ber. N 49,41 %. Gef. 49,49 %.

4-Toluolazo-5-Oxytriazol.



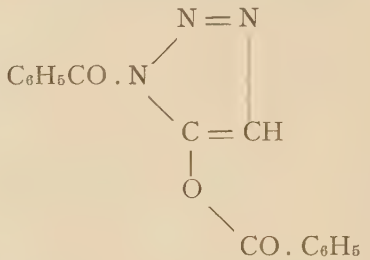
Versetzt man eine alkalische Lösung des Oxytriazols mit

1) Ber. 39,4140 [1906].

einer Lösung von Toluoldiazoniumsulfat, so färbt sie sich rotgelb und scheidet auf Zusatz von Essigsäure den Azofarbstoff als flockigen, gelben Niederschlag aus. Durch Krystallisation aus Alkohol erhält man gelbe Nädelchen, die bei 163° unter stürmischer Zersetzung schmelzen und identisch sind mit dem von Curtius und Darapsky [1]) dargestellten Toluolazooxytriazol.

Analyse: 0,0334 g Substanz gaben 10,6 ccm N (14,0708 mm)
$C_9H_9ON_5$ Ber. N 34.54 % Gef. 34,78 %.

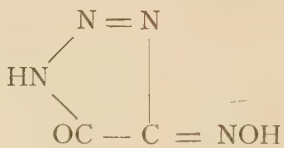
Dibenzoyloxytriazol.



Man erhält diesen Körper durch Benzoylieren des Oxytriazols nach Schotten-Baumann und Umkrystallisieren des Rohprodukts aus Alkohol in Form von langen, farblosen Nadeln vom Schmp. 104°. Kochen mit Alkali bewirkt mit Leichtigkeit die Wiederabspaltung der Hydroxylgruppen.

Analyse: 0,2372 g Substanz gaben 29,7 ccm N (12°,723 mm)
$C_{15}H_{11}O_3N_3$ Ber. N 14,67 % Gef. 14,32 %.

4-Isonitroso-5-triazolon.



Neutralisiert man eine konzentrierte, wässrige Lösung des Oxytriazols mit Kalilauge (1 : 5) und gibt 1 Mol. Kaliumnitrit in wenig Wasser gelöst zu, so färbt sich die Flüssigkeit beim Versetzen mit Salzsäure (2 Mol.) intensiv rotviolett und es krystallisieren alsbald Nadeln eines Kaliumsalzes aus, die sich beim Abkühlen der Lösung noch stark vermehren. Das entsprechende Natriumsalz erhält man bei Anwendung von Natriumnitrit.

1) Ber. 39,4140 [1906].

Sowohl das Kalium- als das Natriumsalz ist in warmem Wasser leicht löslich und lässt sich daraus bei Abwesenheit von Säuren umkrystallisieren. In Alkohol sind beide unlöslich. Beim Erhitzen versprühen sie lebhaft, Kochen mit Säuren zersetzt sie unter Stickstoffentwicklung.

Zerreibt man die roten Krystalle mit verdünnter Schwefelsäure, so verwandeln sie sich in eine gelbe Substanz, die in Wasser löslich ist. Aus Aether-Ligroin erhält man sie in Form von gelben Nadeln, die beim Erhitzen verpuffen. Ihrer Entstehung nach dürfte die Substanz unzweifelhaft das 4-Isonitroso-5-triazolon sein. Eine Analyse konnte wegen Mangels an Material nicht ausgeführt werden.

Ueber
Triphenylmethanverbindungen.

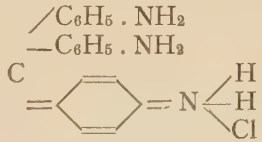
Einleitung und theoretischer Teil.

Eine so auffallende Eigenschaft wie die Farbe vieler organischer Verbindungen musste die chemische Forschung schon frühe darauf führen, einen Zusammenhang zwischen Konstitution und Färbung zu suchen. Ein Blick über die grosse Zahl der gefärbten organischen Verbindungen genügte schon, um erkennen zu lassen, dass das Auftreten von Färbung nichts Zufälliges ist, sondern abhängig ist von dem Vorhandensein gewisser Atomgruppierungen im Molekül.

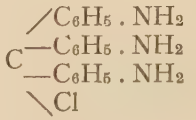
System in diese Erkenntnis brachten jedoch erst die Forschungen von O. N. Witt[1]); er stellte fest, dass zur Bildung eines Farbstoffs zwei Bedingungen erfüllt sein müssen: 1) die Anwesenheit einer farberzeugenden Gruppe, des „Chromophors" und 2) die eines salzbildenden Radikals, des „Auxochroms". Ist nur die erste dieser Bedingungen erfüllt, so kann wohl ein gefärbter Körper entstehen, ein „Chromogen", dem aber die eigentlichen Farbstoffeigenschaften (Fähigkeit sich auf der Faser zu fixieren) fehlen. Ueber die Natur dieser farberzeugenden Radikale sagt Nietzki[2]), der sich um die Weiterbildung der Witt'schen Theorie verdient gemacht hat: „Diese Gruppen, welche wohl stets aus mehreren Elementaratomen zusammengesetzt sein müssen, zeigen alle das gemeinsame Verhalten, dass sie Wasserstoff aufzunehmen im stande sind. Sie gehören zu den ungesättigten Radikalen. Durch Aufnahme von Wasserstoff verlieren dieselben die Fähigkeit, Färbungen zu erzeugen." Als einer der wichtigsten Chromophore erwies sich im Laufe der Zeit die chinoide Gruppe, namentlich nachdem die Nietzki'sche Auffassung, dass sie es ist, denen die Triphenylmethanfarbstoffe

1) Ber. 9,522 [1876].
2) Nietzki, Org. Farbsfoffe, V. Aufl., S. 2.

ihre Färbung verdanken, sich gegenüber der Rosenstiehl'schen, die diese Farbstoffe als Karbinoläther erklärt, allgemein durchgesetzt hatte.

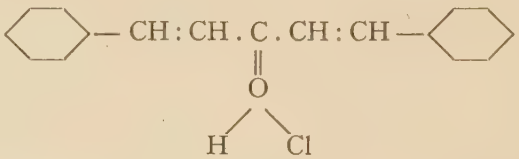


Fuchsin nach Nietzki.

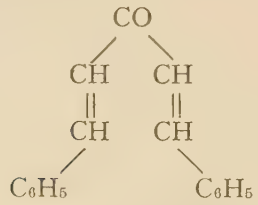


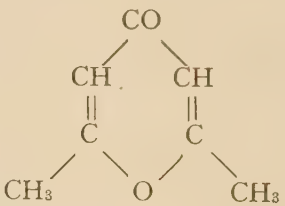
Fuchsin nach Rosenstiehl.

Die Frage nach der Konstitution der Triphenylmethanfarbstoffe, die eine Zeit lang als erledigt gegolten hatte, wurde wieder aufgerollt, als v. Baeyer und Villiger[1]) im Anschluss an ihre Arbeiten über die gefärbten Salze des Dibenzal- und Dianisalacetons auch die Salze der methoxylierten Derivate des Triphenylkarbinols in den Kreis ihrer Untersuchung zogen. Das Dibenzalaceton bildet, wie schon sein Entdecker Claisen[2]) gefunden hatte, ein intensiv orange gefärbtes Chlorhydrat. Die Annahme eines Oxoniumsalzes



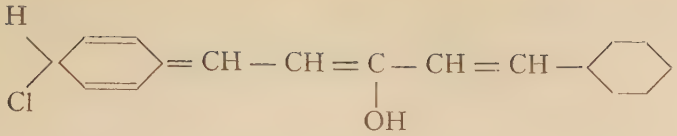
erklärte nicht die tiefe Färbung, da das eine ganz ähnliche Atomgruppierung aufweisende Dimethylpyron absolut farblose Salze liefert.





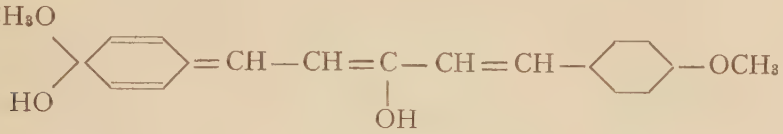
Bei der Beliebtheit, der sich die chinoide Formulierung gefärbter Substanzen erfreute, war es ganz erklärlich, dass man auch für die Salze des Dibenzalacetons nach einer solchen suchte und als nächstliegende folgende aufstellte:

1) Ber. 35,1189 [1902]
2) Ann. 223,142 [1884].

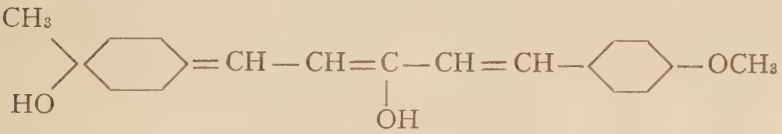


Ueber diese chinoide Formel musste sich eine Entscheidung treffen lassen durch die Untersuchung der Salze des Dianisalacetons, die sich unter Zugrundelegung desselben Gedankens von einer der beiden Basen herleiten mussten, je nachdem man zwei- (I) oder vierwertigen (II) Sauerstoff annimmt.

I



II

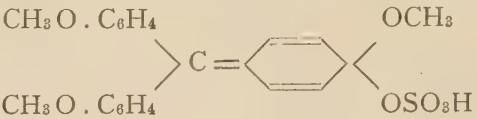


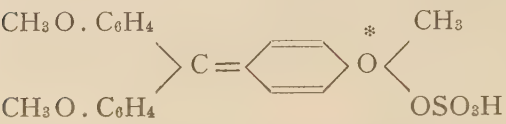
Aus der Tatsache, dass die Salze dieser Basen selbst beim Kochen mit Eisessig-Salzsäure [1]) keinen Holzgeist abspalten, konnte mit Recht geschlossen werden, dass ihnen keine chinoide Konstitution zugeschrieben werden darf. Die Färbung der Salze des Dibenzal- und Dianisalacetons musste also auf einer andern Ursache beruhen. v. Baeyer und Villiger [2]) nahmen nun an, dass das Auftreten von Farbe der Salzbildung zuzuschreiben ist und gaben dieser Erscheinung den Namen „Halochromie". Zu verstehen ist darunter die Fähigkeit eines Moleküls, durch einfache Salzbildung, ohne formulierbare Umlagerung, eine gefärbte Verbindung zu liefern. Die Färbung verschwindet, sowie die Verbindung aufhört ein Salz zu sein. Im Gegensatz zu den halochromen Verbindungen stehen Substanzen vom Typus des Azobenzols oder der Homolkaschen Base, die an und für sich schon gefärbt sind, bei denen die Salzbildung zur Farberzeugung nicht mehr notwendig ist (idiochrome Verbindungen).

Eine Stütze fand die Theorie von der Halochromie in dem Verhalten der gefärbten Salze des Trianisylkarbinols, dessen

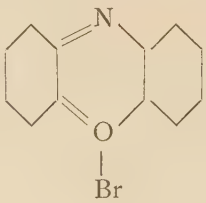
1) Ber. 35,1196 [1902].
2) Ber. 35,1190 [1902].

orangerotem Sulfat bei Annahme einer chinoiden Umlagerung eine der beiden Formeln zukommen müsste:

I  oder

II 

Ebensowenig wie bei den Salzen des Dianisalacetons gelang bei diesem Salz die Abspaltung von Holzgeist, eine chinoide Formulierung war also auszuschliessen. Bei Formel II allerdings ist eine Abspaltung von Holzgeist, bezw. Methylschwefelsäure nicht mit unbedingter Sicherheit zu erwarten; die Bindungsverhältnisse an dem mit * bezeichneten Sauerstoffatom sind hier ähnliche, wie in den Azoxoniumsalzen von Kehrmann[1]):



Es lassen sich aber gegen diese Art der Formulierung, die allerdings gegenwärtig fast allgemein als richtig anerkannt ist, gewichtige Einwände geltend machen. Vor allem folgender: Der salzbildende Sauerstoff ist mit drei Valenzen an Kohlenstoff gebunden; diese drei Valenzen müssten unter sich nun genau so gleichwertig sein, wie die drei Valenzen des Stickstoffs im selben Molekül. Man kommt also zu dem Schluss, dass infolge der Salzbildung die eine der beiden Nebenvalenzen des Sauerstoffs plötzlich in den Rang einer Hauptvalenz aufrückt und sich genau wie eine solche bei einer Sauerstoff-Kohlenstoffbindung betätigt; mit andern Worten, der Sauerstoff erscheint nach dieser Theorie im selben Sinne bivalent wie etwa der Stickstoff, während doch alle Erfahrungen dafür sprechen, dass Derivate des vierwertigen Sauerstoffs zu denen des zweiwertigen

1) Ber. 32,2601 [1899].

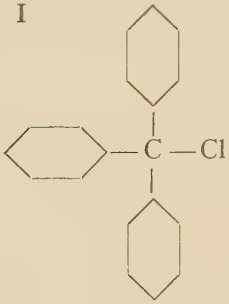
keineswegs im Verhältnis der Derivate des fünfwertigen Stickstoffs zu denen der dreiwertigen stehen. Wo man auch Derivate des vierwertigen Sauerstoffs beobachtet hat, immer hat sich gezeigt, dass sich die beiden Nebenvalenzen in ihrem Bindungswert scharf von den beiden Hauptvalenzen unterscheiden. In der Formel des Azoxoniumbromids von Kehrmann aber ist zum mindestens die eine der Nebenvalenzen einer Hauptvalenz völlig gleich gewertet.

Die Salzbildung des Dibenzalacetons und des Trianisylkarbinols führte mit Notwendigkeit zu der Anschauung, dass der Kohlenstoff basische Eigenschaften annehmen könne. Als erster hatte schon Kehrmann[1]) diesen Gedanken ausgesprochen. Im Verein mit Wentzel hatte er gefunden, dass sich reines, trockenes Triphenylchlormethan in kalter konzentrierter Schwefelsäure unter Entwicklung von Salzsäuregas gerade wie Kochsalz zu einer goldgelben Flüssigkeit auflöst, die mit ziemlich viel Wasser verdünnt werden kann, ohne dass Entfärbung oder dauernde Bildung eines Niederschlags eintritt. Bei Zusatz von sehr viel Wasser allerdings entfärbt sich die Lösung und es fällt reines, weisses Triphenylkarbinol aus. Dieselbe Beobachtung hatten kurz zuvor auch schon Norris und Sanders[2]) gemacht. Auch ohne Anwendung von Schwefelsäure lässt sich eine gelbe Lösung von Triphenylkarbinol oder -chlormethan herstellen. Versetzt man eine Lösung des Karbinols in Aether mit etwas rauchender Salzsäure, so färbt sie sich momentan gelb. Die Farbe verschwindet aber bald und das Karbinol zeigt sich in Chlorid umgewandelt. Beständiger ist die Erscheinung bei Anwendung einer Eisessiglösung des Karbinols oder Chlorids. Die nämliche Farbe zeigt sich bei den zuerst von Norris und Sanders[3]), später auch noch von Kehrmann[4]) und Gomberg[5]) dargestellten Doppelsalzen des Triphenylchlormethans mit Metallchloriden wie Aluminiumchlorid, Zinntetrachlorid, Quecksilberchlorid, deren Färbung ebenso auffallend ist wie die der eben geschilderten Lösungen, da ja beide Komponenten farblos sind.

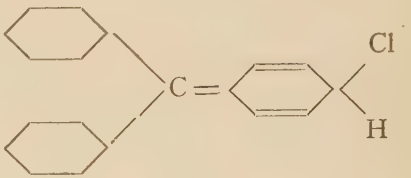
1) Ber. 34,3815 [1901].
2) Am. chem. Journ. 25,54 [1901].
3) Am. chem. Journ. 25,54 [1901].
4) Ber. 34,3815 [1901].
5) Ber. 34,2727 [1901].

Kehrmann glaubte diese Erscheinungen mit der Annahme deuten zu können, dass das Triphenylchlormethan in zwei tautomeren Formen existiere, einer farblosen und einer gelben. Der farblosen Form kommt seiner Ansicht nach die seither für das Triphenylchlormethan angenommene Formel (I) zu; für die gefärbte nimmt er eine chinoide Formel (II) an:

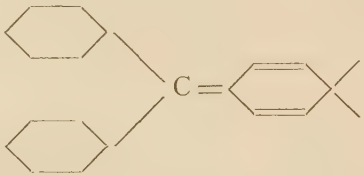
I



II



und denkt sie sich entstanden durch Salzsäureaddition an das Gomberg'sche „Triphenylmetyl" (s. u.), dem er die von Norris und Sanders[1]) vorgeschlagene Formel eines Diphenylphenylenmethans mit zweiwertigem Kohlenstoff zuschreibt:



Nach Kehrmann hat das zweiwertige Kohlenstoffatom basische Eigenschaften und die Salzsäureaddition steht auf derselben Stufe wie die Addition von Säuren an dreiwertige Stickstoffatome, die dabei zu fünfwertigen werden.

v. Baeyer und Villiger[2]) schien die Annahme einer chinoiden Konstitution der tautomeren gelben Form des Triphenylchlormethans aus dem Grunde sehr unwahrscheinlich, weil Oxydations- und Reduktionsmittel auf die gelben Lösungen, sowie auf die Doppelsalze ohne jede Einwirkung sind, während man doch erwarten sollte, dass eine derartige chinoide Gruppe reaktionsfähiger sein müsste als das benzoide Triphenylchlormethan oder als das Karbinol. Ihrer Ansicht nach fungiert das „Triphenylmethyl" als ein „zusammengesetztes Metallatom". v. Baeyer sagt darüber: „Metalle sind Elemente, die sich

1) Am. chem. Journ. 25,117 [1901].
2) Ber. 35,1194 [1902].

aus ihren Salzen in Jonen abscheiden und wahrscheinlich in vielen Fällen auch als Jonen auftreten können. Das Triphenylmethyl existiert in freiem Zustand als einwertige Gruppe, es ist daher ein Metall. Wie Natrium verbindet es sich mit Sauerstoff zu einem Peroxyd. Im Uebrigen hat es Aehnlichkeit mit dem Aluminium. Aluminiumhydroxyd reagiert nicht allkalisch, gibt aber doch mit Schwefelsäure ein wahres Salz. Triphenylkarbinol ist keine Base, mit Schwefelsäure jedoch liefert es ein Salz. Aluminiumchlorid und Triphenylchlormethan sind keine Salze, jedoch wird letzteres zu einem solchen, wenn ein negatives Chlorid hinzutritt."

An weiteren Stützen für die Annahme, das die einwertige Gruppe $C(C_6H_5)_3$— im stande ist, als Jon zu fungieren, fehlte es nicht. So erhielt Gomberg [1]) durch Umsetzen von Triphenylchlormethan mit Silberchromat das gelbrote Chromat des Triphenylkarbinols. Vor allem sprachen für die Annahme eines existenzfähigen Jons $C(C_6H_5)_3$— die Leitfähigkeitsmessungen, die Walden [2]) an Lösungen von Triphenylchlormethan, Triphenylbrommethan und deren Doppelsalzen mit Zinntetrachlorid, sowie an Triphenylkarbinol in flüssigem Schwefeldioxyd vorgenommen hatte und die ergaben, dass Triphenylkarbinol ein relativ guter Elektrolyt ist und in flüssigem Schwefeldioxyd als Base wirkt, die zwischen den tertiären Basen (Pyridin, Chinolin) und Dimethylpyron steht. Dass die Leitfähigkeit dem Einfluss der Phenylgruppen zuzuschreiben ist, geht daraus hervor, dass Trimethylkarbinol $C(CH_3)_3OH$ in SO_2-Lösung nicht leitet. Aus letzterer Tatsache folgt auch, dass es nicht der Sauerstoff ist, der die Basicität verursacht, sondern die Anhäufung von Kohlenstoffatomen, bezw. die besonderen Bindungsverhältnisse derselben, kurz, dass es der Kohlenstoff ist, der basische Eigenschaften äussert. Dementsprechend erwies sich auch Triphenylmethylchlorid als guter Elektrolyt, dessen Verhalten bei der Verdünnung ganz dem Monomethylammoniumchlorid entspricht; dasselbe gilt vom Triphenylmethylbromid und den Doppelsalzen mit Zinntetrachlorid.

Der salzartige Charakter der Triphenylmethylhalogenide zeigt sich auch noch in ihrer Fähigkeit, Perhaloïde zu bilden. So gibt Triphenylmethylbromid ein in roten Krystallen krystalli-

1) Ber. 35,2397 [1902].
2) Z. f. phys. Chem. 43,415 [1093].

sierendes Pentabromid $C(C_6H_5)_3Br \cdot Br_5$ [1]) und ein ebensolches Pentajodid $C(C_6H_5)_3Br \cdot J_5$, eine Eigenschaft, die man bekanntlich auch bei den Salzen der Alkalimetalle und der Ammoniumbasen antrifft, und aus der man wohl rückwärts schliessen darf, dass den Triphenylmethylhalogeniden Salzcharakter zukommt.

Der v. Baeyer'schen Auffassung von der basischen Natur des Kohlenstoffs schloss sich auch Gomberg [2]) an, wie aus seinen Worten hervorgeht: „Das Triphenylkarbinol ist basisch. Es ist farblos, gibt aber mit konzentrierten Säuren Salze, die sich in Säuren unter Entstehung des gelben Triphenylmethylions lösen."

Es gelang v. Baeyer und Villiger in der Folge noch einen direkten Beweis dafür zu führen, dass bei der Bildung der gefärbten Salze des Triphenylkarbinols und seiner Methoxylderivate keine chinoide Umlagerung anzunehmen ist, sondern dass sich der Rest

$$\begin{matrix} CH_3O \cdot C_6H_4 \diagdown \\ CH_3O \cdot C_6H_4 — C^* — \\ CH_3O \cdot C_6H_4 \diagup \end{matrix}$$

direkt salzbildend betätigt. Eine systematische Untersuchung der verschiedenen möglichen Mono-, Di- und Trimethoxytriphenylkarbinole in Ortho-, Meta- und Parastellung ergab nämlich, dass die Methoxylgruppen sowohl was Zahl als was Stellung anbetrifft von ganz bestimmtem, zahlenmässig festlegbarem Einfluss auf die Basicität des Zentralkohlenstoffatoms (*) sind. Als Mass für die Basicität galt diejenige Menge verdünnten Alkohols, welche die gefärbten Lösungen äquimolekularer Mengen der verschiedenen Karbinole in Eisessig-Schwefelsäure entfärbte. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in dem v. Baeyer'schen Potenzengesetze niedergelegt und lauten:

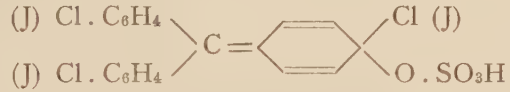
1. Die Basicität des Zentralkohlenstoffatoms im Triphenylkarbinol wird durch Methoxylgruppen am stärksten in Para-, weniger stark in Ortho-, am schwächsten in Metastellung gesteigert.
2. Gleichmässig für die Ortho-, Meta- und Para-Reihe wächst die Basicität des Zentralkohlenstoffatoms mit der Zahl der eingeführten Methoxylgruppen in der Weise an, dass sie im Di-o-, bezw. Di-m-, bezw. Di-p-anisylphenylkarbinol der

1) Gomberg, Ber. 35,1831 [1902].
2) Ber. 35,2406 [1902].

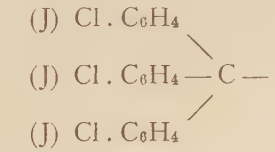
zweiten Potenz, im Tri-o-, bezw. Tri-m-, bezw. Tri-p Anisylkarbinol der dritten Potenz der für die entsprechenden Monoverbindungen gefundenen Grösse gleichkommt.

Die Basicität des Mono-p-, Di-p- und Tri-p-Anisylkarbinols verhält sich[1]) wie 6,3 : 34 : 286, d. h. angenähert wie $6{,}5 : 6{,}5^2 : 6{,}5^3$ (6,5 : 42,2 : 275). Ein solches Verhältnis ist nur denkbar, wenn alle Methoxylgruppen gleichmässig zur Basicität beitragen, was bei Annahme einer chinoiden Gruppe ausgeschlossen ist.

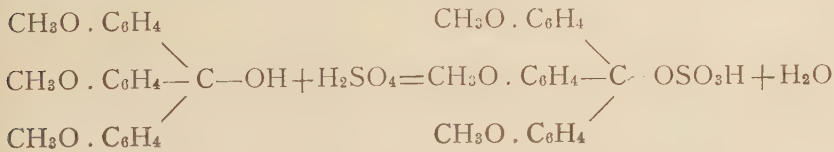
Den Schluss in der Reihe der Beweise, die v. Baeyer für die halochrome Natur der gefärbten Salze der Methoxyltriphenylkarbinole führte, bildete der Nachweis[1]), dass die ebenfalls stark gefärbten Salze des Tri-p-chlor- und Tri-p-Jodtriphenylkarbinols beim Zusammenbringen mit Silberacetat in Eisessig-Schwefelsäurelösung selbst bei 24-stündigem Stehen keine Spur von Halogensilber gaben. Eine Abscheidung von Chlor- oder Jodsilber wäre aber mit Sicherheit zu erwarten, wenn diesen Salzen eine chinoide Konstitution zukäme:



Das Ausbleiben der Reaktion zwingt zu der Annahme, dass auch hier, wie bei den Anisylkarbinolen, Grund der Färbung das Entstehen eines chromophoren, positiven Restes ist:



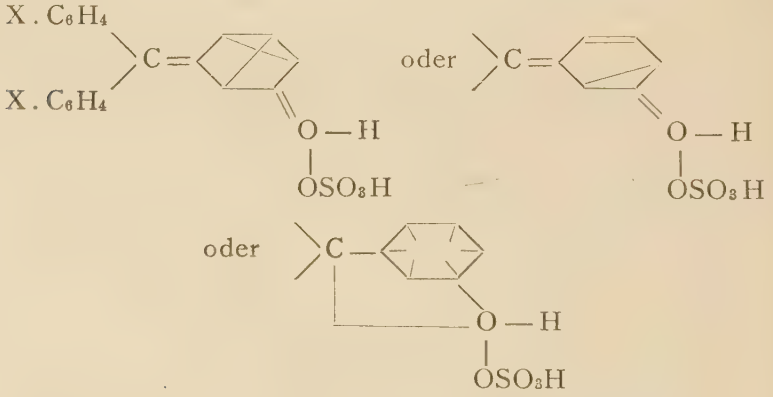
Es ist klar, dass die vierte Valenz des Zentralkohlenstoffatoms, mit der die Säurereste in den gefärbten Salzen gebunden werden, sich prinzipiell von den drei andern unterscheidet. Um diesen Unterschied auch äusserlich anzudeuten, versinnbildlicht sie v. Baeyer durch einen Zickzackstrich und bezeichnet sie als „Karboniumvalenz". Die Salzbildung des Trianisylkarbinols stellt sich also folgendermassen dar:



1) Ber. 38, 569 [1905].

Das wesentliche der Kehrmann'schen und aller ähnlichen Theorien, im Gegensatz zu der Lehre von der Karboniumvalenz, ist, wie v. Baeyer[1]) sagt, „die Annahme, dass einer von den drei Benzolringen eine besondere Rolle spielt, während die beiden andern mit dem Verlauf der Reaktion (Salzbildung) nichts zu tun haben. Ein derartiges Verhalten findet sich bei aliphatischen Karbinolen. Wenn z. B. Trimethylkarbinol bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure Wasser verliert und in Isobutylen übergeht, welches dann HJ aufnimmt, so ist das gebildete tertiäre Jodid nicht durch Ersatz des Hydroxyls durch Jod entstanden, sondern es hat die eine Methylgruppe dabei eine andere Rolle gespielt, als die beiden andern. Würde man daher die drei Methylgruppen eine nach der andern durch eine Alkylgruppe ersetzen, welche diese Reaktion leichter zeigt, so könnte die Leichtigkeit des Vorganges nicht in demselben Masse fortschreiten, wie der Ersatz des Methyls durch das andere Alkyl. Kehrmann nimmt nun an, dass in dem einen Phenyl des Triphenylkarbinols etwas ähnliches vorgeht wie in dem Methyl des Trimethylkarbinols. Folglich müssten die beiden andern Phenylgruppen eine andere Rolle spielen als die erste. Dass dies nicht der Fall ist, beweist das Potenzengesetz."

Eine weitere, mit den bis jetzt beobachteten Tatsachen schlecht vereinbare Folgerung der Kehrmann'schen Chinoid-Theorie ist die Annahme von Metachinonen in den gefärbten Salzen der m-Anisyl- und m-Halogentryphenylkarbinole:



Man hat bisher wohl mit Recht eine gewisse Scheu gegen die Aufstellung derartiger Konfigurationen gezeigt und es kann

1) B. 35,3013]1902].

als Vorzug der v. Baeyer'schen Auffassung gelten, dass sie diese Schwierigkeit vermeidet. Sollten aber doch einst Metachinone aufgefunden werden, so sind die andern Beweise für die Halochromie der Methoxy- und Halogentriphenylkarbinolsalze stichhaltig genug, um eine chinoide Formulierung auszuschliessen.

Eine Arbeit Gombergs[1]) jedoch, die im Zusammenhang mit den Untersuchungen über das von ihm entdeckte Triphenylmethyl steht, und in der er glaubt, experimentelle Beweise für die chinoide Konstitution der Triphenylkarbinolsalze beigebracht zu haben, zwang dazu, die vielumstrittene Frage einer nochmaligen Prüfung zu unterziehen, deren praktische Ausführung mir von Herrn Geheimrat v. Baeyer übertragen wurde. Zum bessern Verständnis des Gomberg'schen Gedankenganges dürfte es aber nicht unangebracht sein, hier ein kurzes Referat über das Triphenylmethyl und die Diskussion, die sich über seine Konstitution entspann, zu geben, zumal da sich im Laufe dieser Diskussion mancherlei Beziehungen zur Frage der Halochromie ergeben haben.

Durch Reduktion von Triphenylchlormethan mit Zink in Benzollösung unter absolutem Luftausschluss hatte Gomberg[2]) einen farblosen, ungesättigten Kohlenwasserstoff vom Schmelzpunkt 125—126° erhalten von der empirischen Zusammensetzung $C(C_6H_5)_3$. Die Bestimmung des Molekulargewichts in Benzol ergab, dass diese Formel zu verdoppeln ist. Der Körper besitzt ein ausgeprägtes Additionsvermögen für die verschiedensten Verbindungen: an der Luft geht er in Peroxyd über von der Zusammensetzung $(C_6H_5)_3—C—O—O—C(C_6H_5)_3$, mit Jod liefert er Triphenyljodmethan, er addiert Aethyläther und seine Homologen, Fettsäureester (mit Ausnahme von Ameisensäureestern), Ketone (mit Ausnahme des Acetons), ferner Nitrile, Schwefelkohlenstoff, Benzolkohlenwasserstoffe, Amylen u. a., alles Körper, die entweder eine oder mehrere doppelte Bindungen enthalten, oder aber ein Element, das unter Umständen noch Nebenvalenzen betätigen kann. Die Additionsprodukte zeigen alle noch das charakteristische Verhalten gegen Sauerstoff und Jod.

---

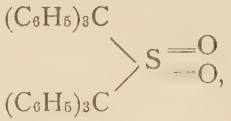
1) Ber. 40,1847.

2) Ber. 33, 3150 [1900]. 34, 2726 [1901]. 35, 1822. 2397. 3914]1902] 36, 376. 3927 [1903]. 37, 1626. 2033. 3538 [1904[. 38, 1333. 2447 [1905]. 39, 1461. 2957. 3274 [1906]. 40, 1847 [1907]. Am. chem. Journ. 25, 317 [1900].

Gomberg hielt den Körper zunächst für Triphenylmethyl mit dreiwertigem Kohlenstoff, wozu ihn namentlich die Tatsache veranlasste, dass mittels Jod Triphenyljodmethan entstand. In seiner Annahme wurde er dadurch bestärkt, dass es gelang, Triphenylmethyl unter dem Einfluss von Salzsäure zu einer Verbindung zu kondensieren, die Ullmann und Borsum[1]) kurz zuvor durch Reduktion von Triphenylchlormethan, bezw. -karbinol in Eisessiglösung mit Zink, Zinnchlorid und Salzsäure erhalten hatten und die sie für Hexaphenyläthan

$$(C_6H_5)_3C—C(C_6H_5)_3$$

hielten. Gomberg dachte sich deren Entstehung in der Weise, dass bei dieser Reduktion zunächst Triphenylmethyl entstehe, das sich unter dem Einfluss der Salzsäure zu Hexaphenyläthan polymerisiere. Das doppelte Molekulargewicht des Triphenylmethyls in seinen Lösungen erklärte er durch die Annahme einer Association, die man ja häufig bei Lösungen organischer Stoffe, z. B. Essigsäure in Benzol, beobachtet. Die von Walden[2]) gemessene Leitfähigkeit des Triphenylmethyls in flüssigem Schwefeldioxyd liesse sich auf zweierlei Weise deuten: entweder, nach Walden, durch Annahme der Bildung eines Körpers von der Form



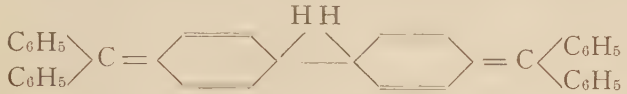
der gemäss der basischen Funktion des Triphenylmethyls (s. o.) als echtes Salz aufzufassen wäre und sich ionisieren müsste in $(C_6H_5)_3C^+$ und SO_2^-, oder aber könnte man annehmen, dass die paarweise angeordneten Einzelmoleküle des Triphenylmethyls entgegengesetzte Ladungen aufnehmen, so dass also die eine Hälfte positiv, die andere negativ geladen wäre, wie es z. B. für die elektrisch leitenden Lösungen von Jod in Sulfurylchlorid oder Brom in flüssigem Schwefeldioxyd wahrscheinlich ist[3]).

Der merkwürdige Kohlenwasserstoff Gombergs erregte das grösste Interesse der Chemiker und es entspann sich bald eine lebhafte Diskussion über die Möglichkeiten seiner Konsti-

1) Ber. 35, 2878 [1902].
2) Z. f. phys. Chem. 43, 445 [1903].
3) Z. f. phys. Chem. 43, 415 [1903].

tution. — Norris und Sanders[1]) schlugen die schon oben erwähnte Formel eines Diphenylphenylenmethans mit zweiwertigem Kohlenstoff vor, da sie glaubten, bei der Einwirkung von Metallen auf Triphenylchlormethan werde Salzsäure abgespalten. Ihre Formel fand jedoch wenig Anklang, da Gomberg nachweisen konnte, dass das Metall lediglich Halogen entfernt.

Die Formel von Heintschel[2]) teilte das Schicksal der vorigen. Da die Lösungen des Triphenylmethyls alle gelb gefärbt sind, glaubte er, eine chinoide Struktur

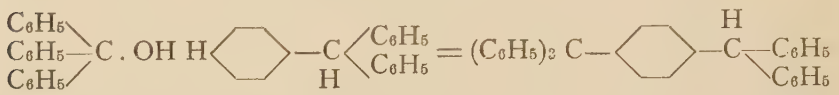


annehmen zu müssen; die zugleich auch den dimolekularen Zustand erklären sollte. Allein seine Formel steht in direktem Widerspruch zu allem, was über derartige Verbindungen bekannt ist. Willstätter[3]) hat an seinem ähnlich gebauten Diphenochinon gezeigt, dass es eine ganz beständige Substanz ist. Ausserdem ist nicht einzusehen, weshalb eine solche Diphenylverbindung eine so leichte Trennung zwischen den beiden Phenylgruppen gestatten sollte.

Tschitschibabin[4]) griff das Problem von einer andern Seite auf. Er konnte zeigen, dass der von Ullmann und Borsum entdeckte Kohlenwasserstoff, den diese Forscher für Hexaphenyläthan erklärt hatten, tatsächlich gar nicht diese Konstitution besitzt, sondern noch ein Wasserstoffatom enthält, das wie das Wasserstoffatom der Methingruppe im Triphenylmethan gebunden ist. Es reagiert nämlich unter dem Einfluss des direkten Sonnenlichtes in Schwefelkohlenstofflösung mit Brom, wobei sich quantitativ ein Monobromid bildet, dessen Eigenschaften denen des Triphenylbrommethans ganz ähnlich sind, das z. B. mit Wasser in Gegenwart von Pyridin ein Karbinol liefert. Tschitschibabin gab daher dem Kohlenwasserstoff von Ullmann und Borsum die Formel

1) Am. chem. Journ. 25, 117 [1902].
2) Ber. 37, 1643 [1904].
3) Ber. 38, 1234 [1905].
4) Ber. 37, 4709 [1904].

und bezeichnete ihn als Diphenylomethyl-Tetraphenylmethan. Man erkennt leicht, dass sich ein Kohlenwasserstoff von dieser Konstitution schwer oxydieren lassen muss — das Hexaphenyläthan von Ullmann und Borsum sollte erwartungsgemäss durch Oxydation spielend leicht in Triphenylkarbinol übergehen. — Seine Entstehung, bei der ja die Anwesenheit von Kondensationsmitteln nötig ist, ist wohl so zu denken, dass ein Molekül Triphenylchlormethan zu Triphenylmethan reduziert wird und dass dieses sich dann mit einem Molekül Triphenylkarbinol, das durch Verseifung aus dem Chlorid entstanden ist, kondensiert:



Für Gombergs Triphenylmethyl blieb demnach wieder die Formel des wahren Hexaphenyläthans frei und Tschitschibabin führte zur Erklärung der ungeheuren Reaktionsfähigkeit folgende Gründe ins Feld:

1. Substanzen, die viele negative Radikale oder Atome enthalten, neigen dazu, sich an der Stelle des Moleküls zu spalten, an der eine Anhäufung solcher Radikale besteht.
2. Besonderheiten der Struktur, sogenannte sterische Verhältnisse, zwingen zuweilen Substanzen mit einfachen Bindungen nach Art der ungesättigten zu reagieren.
3. Die Untersuchungen von Engler und anderen haben gezeigt, dass viele Substanzen mit dem Luftsauerstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur reagieren, wobei in erster Phase in vielen Fällen peroxydartige Produkte entstehen. Diese Fähigkeit scheint auch Substanzen mit gesättigten Strukturformeln zuzukommen (Weger [1]).
4. Als besonders überzeugend erscheint, dass Triphenyljodmethan, eine unzweifelhaft gesättigte Substanz, und dem Triphenylmethyl nahe verwandt, wie Gomberg [2]) selbst gezeigt hat, in gelöstem Zustand den Sauerstoff mit beinahe derselben Leichtigkeit absorbiert wie das Triphenylmethyl selbst, wobei auch dasselbe Peroxyd entsteht.

Dass zur Erklärung der gelben Farbe der Lösung des Triphenylmethyls nicht notwendigerweise eine chinoide Umlagerung

1) Ber. 36, 309 [1903].
2) Ber. 39, 2878 [1906].

anzunehmen ist, zeigen die von Walden [1]) untersuchten elektrisch leitenden Lösungen von Tertiärbutyljodid in flüssigem Schwefeldioxyd, bei welchen eine chinoide Umlagerung ausgeschlossen ist.

Eine Unterstützung erfuhren die Anschauungen Tschitschibabins durch Hantzsch [2]), der auf die Analogie zwischen den Derivaten des Trinitromethans und des Triphenylmethans hinwies. Es war ihm nicht gelungen, aus Nitroformsilber und Jod Hexanitroäthan zu erhalten:

$$2C(NO_2)_3Ag + J_2 = 2AgJ + (NO_2)_3\,C\,.\,C(NO_2)_3$$

sondern es entstand dabei Jodpikrin:

$$AgC(NO_2)_2 + J_2 = AgJ + JC(NO_2)_3$$

Wiewohl dieses Jodpikrin mit Silbernitrit glatt Tetranitroäthan liefert, gelingt es nicht, es mit dem viel reaktionsfähigeren Nitroformsilber im Sinne folgender Gleichung umzusetzen:

$$JC(NO_2)_3 + AgC(NO_2)_3 = AgJ + (NO_2)_3C\,.\,C(NO_2)_3.$$

Hexanitroäthan scheint daher gar nicht existenzfähig zu sein. Ganz ähnlich, obgleich nicht so extrem, liegen nun nach Ansicht von Hantzsch die Verhältnisse beim Hexaphenyläthan. Wenn zwischen zwei Resten $C(NO_2)_3$ überhaupt keine Affinität zur Bildung des Doppelmoleküls besteht, so kann sehr wohl der die beiden Reste verbindende Affinitätsbetrag im Hexaphenyläthan so weit herabsinken, dass äusserst leicht Triphenylmethankörper zurückgebildet werden. Der Zusammenhang der beiden Aethankohlenstoffatome wird dadurch ähnlich gering wie der von zwei Arsenatomen im freien Kakodyl oder der von zwei Stickstoffatomen im Tetraphenylhydrazin von Wieland [3]). Diese Körper haben alle das gemeinsam, dass die mit einander so locker verbundenen Atome mit ihren übrigen Valenzen an einwertige Kohlenwasserstoffreste gebunden sind:

$(C_6H_5)_3C—C(C_6H_5)_3$ $(CH_3)_2As—As(CH_3)_2$ $(C_6H_5)_2N—N(C_6H_5)_2$.

Auch die Existenz und grosse Stabilität des Tetraphenylmethans kann nicht als Grund gegen die Auffassung des labilen Kohlenwasserstoffs $[C(C_6H_5)_3]$ als Hexaphenyläthan angeführt werden, da ja trotz der Stabilität des Tetranitromethans das Hexanitromethan überhaupt nicht existenzfähig zu sein scheint.

1) Z. f. phys. Chem. 43, 458 [1903].
2) Ber. 39, 2478 [1906].
3) Ber. 39, 1501 [1906].

Gomberg konnte sich der Ansicht Tschitschibabins, dass sein Triphenylmethyl in Wirklichkeit Hexaphenyläthan sein sollte, nicht anschliessen; vor allem vermisste er eine Erklärung für die gelbe Farbe der Lösungen des Kohlenwasserstoffs. Ausserdem war es ihm gelungen [1]) mehrere hochphenylierte Aethanderivate, darunter unsymmetrisches Tetraphenyläthan und Pentaphenyläthan darzustellen. Aus der Beständigkeit dieser Phenyläthane glaubte er schliessen zu dürfen, dass auch Hexaphenyläthan existenzfähig ist und dass es, einmal gebildet, sich als stabiler und wenig reaktionsfähiger Körper erweisen würde, also nicht sein Triphenylmethyl sein könnte.

Mehr zur Diskussion geeignet schien ihm eine Formel, die Jacobson aufgestellt hatte und die den Grundgedanken der Heintschel'schen Formel in veränderter Form wieder aufnimmt. Jacobson denkt sich den Gomberg'schen Kohlenwasserstoff entstanden durch Vereinigung eines chinoiden mit einem nicht chinoiden Triphenylmethylrest in folgender Weise:

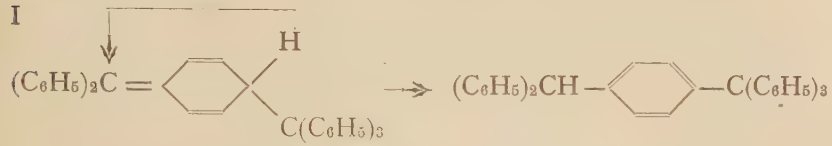
und bezeichnet ihn als 1-Diphenylmethylen-4-Triphenylmethyl-Cyklohexadiën-(2,5). Er stellt ihn in Parallele mit gewissen von Auwers, Bamberger und Zinke [3]) bearbeiteten Verbindungsgruppen, die alle das Bestreben zeigen, vom chinoiden in den aromatischen Bindungszustand überzugehen, wobei die seltsamsten „Sprünge" von Seitenketten stattfinden. Z. B. kann der Chinolkomplex

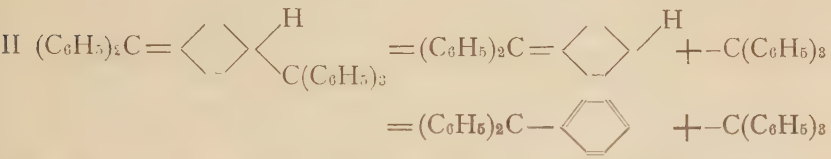
je nach den Versuchsbedingungen durch Wanderung entweder der Hydroxylgruppe oder der Methylgruppe an eine andere Stelle des Benzolkerns in den aromatischen Zustand übergehen.

Auf die von ihm aufgestellte Formel übertragen, sind nach Jacobson bei dem Bestreben des Gomberg'schen Kohlen-

1) Ber. 39, 1461 [1906].
2) Ber. 38, 196 [1905].
3) Bamberger B. 33, 3600 [1900], 35, 1424. 3886 [1902]. B. 36, 1625. 2028 [1903]. B. 40, 1918 [1907].

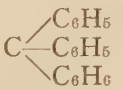
wasserstoffs, aromatischen Bindungszustand anzunehmen, zwei Möglichkeiten vorhanden, wobei im einen Fall, bei Wanderung des Wasserstoffs, der Kohlenwasserstoff von Ullmann und Borsum entsteht; im andern Fall, wenn sich der Triphenylmethylrest loslöst, bleibt ein chinoider Triphenylmethylrest übrig, der durch Bindungsverschiebung in einen aromatischen übergehen kann:

I 

II 

Die Möglichkeit einer Umlagerung im Sinne II erklärt nach Jacobsons Ansicht die Reaktionen des „Triphenylmethyls".

Gomberg verkannte zwar nicht das Gewagte eines Vergleichs des Triphenylmethyls mit den oben erwähnten Chinolen, bei denen die Seitenketten lediglich von ihren Plätzen verschoben werden, während Jacobson bei seiner Formel direkt eine Abspaltung annimmt, immerhin aber schien ihm diese Formel ein treffendes Bild für den dimolekularen Zustand seines Kohlenwasserstoffs zu geben und er glaubte [1]), zwischen einer der beiden Auffassungen



wählen zu müssen.

Neues Material für die Beantwortung der Frage nach der Konstitution des Triphenylmethyls hatte inzwischen Schmidlin [2]) beigeschafft. Bei dem Versuch, aus dem Triphenylchlormethan eine Magnesiumverbindung nach Art der Grignard'schen Alkyl-, bezw. Arylmagnesiumhalogenverbindungen darzustellen, hatte er das Auftreten zweier solcher Verbindungen beobachtet.

1) Ber. 38, 2457 [1905].
2) Ber. 39, 628 und 4183 [1906].

Die eine, von ihm als α-Verbindung bezeichnet, liefert bei der Zersetzung mit Wasser und Salzsäure Triphenylmethyl und Triphenylmethan, bei der Einwirkung von Kohlendioxyd entsteht keine Triphenylessigsäure und, was besonders charakteristisch ist, mit Benzaldehyd liefert sie ein Isomeres des Benzpinakolins, das p-Benzoyltriphenylmethan.

Durch Erhitzen für sich oder in Benzollösung lagert sich die α-Magnesiumverbindung in die β-Verbindung um, die die normalen Reaktionen zeigt, mit Wasser quantitativ Triphenylmethan liefert, beim Einleiten von Kohlendioxyd und nachfolgenden Zersetzen mit Wasser in Triphenylessigsäure übergeht und mit Benzaldehyd unter Bildung von β-Benzpinakolin reagiert (der in erster Phase entstehende Tetraphenyläthylalkohol wird sofort oxydiert). Diese β-Magnesiumverbindung zeigt somit alle Reaktionen, die eine Grignard'sche Verbindung des Triphenylchlormethans zeigen müsste, und es kommt ihr daher sicher die Formel zu:

$$(C_6H_5)_3C \,.\, Mg \,.\, Cl$$

Mit Triphenylchlormethan reagiert die β-Verbindung unter Bildung von Triphenylmethyl: [1])

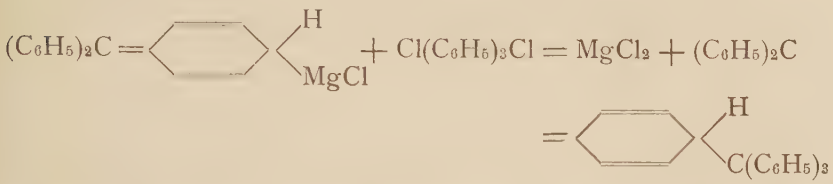
$$(C_6H_5)_3CMgCl + C(C_6H_5)_3Cl = MgCl_2 + (C_6H_5)_3C \ldots C(C_6H_5)_3$$

Diese Tatsache unterstützt nach Schmidlin die Ansichten von Tschitschibabin[2]) und Hantzsch[3]) über das Triphenylmethyl.

Schwieriger ist die Beantwortung der Frage nach der Konstitution der α-Verbindung. Sie liefert mit Säuren neben Triphenylmethan stets auch Triphenylmethyl und zwar entsteht dieses Triphenylmethyl nicht erst im Moment der Zersetzung der Magnesiumverbindung, sondern bildet sich ausschliesslich durch Einwirkung der Magnesiumverbindung auf darin enthaltenes, noch nicht in Reaktion getretenes Triphenylchlormethan. Die Entstehung von p-Benzoyltriphenylmethan aus der α-Verbindung beweist aber, dass sie unmöglich die Konstitution der β-Verbindung haben kann, Schmidlin hält daher eine Formel

1) Ber. 40,2317 [1907].
2) Ber. 37,4209 [1904] u. Journ. f. pr. Chem. 74, 340 [1906].
3) Ber. 39,2479 [1906].

für die α-Verbindung sehr wohl für möglich und, als Konsequenz daraus, scheint es ihm nicht ausgeschlossen, dass sich die Strukturverschiedenheit der Magnesiumverbindungen, die sich in den Reaktionsprodukten mit Benzaldehyd ausprägt, auch auf das Triphenylmethyl überträgt, so dass also für das aus der chinoiden α-Magnesiumverbindung entstehende Triphenylmethyl die Jacobson'sche Formel:



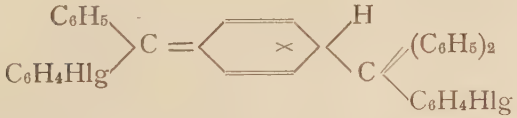
in Betracht kommen könnte, sofern nicht eine nachträgliche Umlagerung stattfindet.

Gomberg [1]) selbst suchte dem vielumstrittenen Problem von einer andern Seite näher zu kommen. Unter Zugrundelegung der Jacobson'schen Formel würden halogenierte Triphenylmethylchloride bei der Behandlung mit molekularem Silber Körper liefern, die, falls sie überhaupt dem Triphenylmethyl analog konstituiert sind, folgende Formeln haben müssten:

I

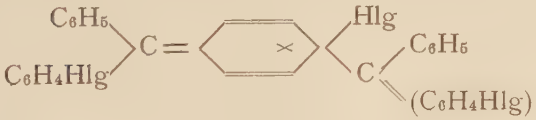
oder

II



Mono-p-Halogentriphenylkarbinolchlorid

III



oder

IV

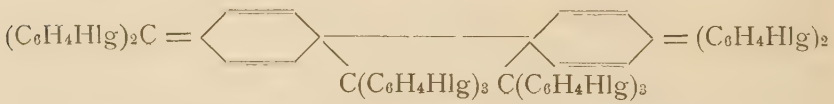
Di-p-Halogentriphenylkarbinolchlorid

1) Ber. 39, 3274 [1906].

V

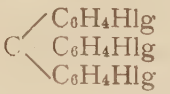
Tri-p-halogentriphenylkarbinolchlorid.

Bei den aus Mono- und Di-p-Halogentriphenylmethylchloriden darstellbaren Verbindungen besteht natürlich die Möglichkeit, dass entweder ein halogenierter (I und III) oder ein nicht halogenierter Benzolkern (II und IV) chinoid wird. Nur bei den aus Trihalogentriphenylmethylchloriden darstellbaren Körpern muss der chinoide Kern ein Halogenatom enthalten, welches an das in den Formeln mit × bezeichnete Kohlenstoffatom gebunden ist. Aus der besonderen Art seiner Bindung folgt, dass dieses Halogenatom etwa in derselben Weise reaktionsfähig sein muss wie in aliphatischen Substanzen. Bei der Einwirkung von molekularem Silber auf halogenierte Triphenylmethylchloride wird also in erster Phase, wie gewöhnlich, das ganz besonders reaktionsfähige Karbinolchloratom entfernt werden; dann aber, bei verlängerter Einwirkung, wird auch das paraständige Halogenatom des Chinonrings vom Metall angegriffen werden — alles natürlich in der Voraussetzung, dass der in erster Phase sich bildende Stoff die Konstitution I, III oder V besitzt. Bei genügend langer Reaktionsdauer müsste sich daher z. B. aus V ein neuer Körper von etwa dem doppelten Molekulargewicht und der Zusammensetzung:



bilden, in dem sich also im ganzen vier Moleküle Halogentriphenylmethylchlorid kondensiert hätten und es wären dabei ausser den vier Karbinolchloratomen noch zwei paraständige Chloratome ausgetreten, d. h. aus einem Molekül Halogentriphenylmethylchlorid könnten höchstens $1^1/_2$ Atome Halogen vom Silber herausgenommen werden. Der Versuch hat nun ergeben, dass allerdings ausser dem Karbinolchloratom auch noch Ringhalogen abgespalten wird, aber dessen Menge war durchgängig grösser als das der oben gegebenen Theorie nach sich berechnende halbe Atom. Ausserdem zeigten die bei dieser Reaktion entstandenen Verbindungen durchaus nicht das Verhalten, das man ihrer Formel nach hätte erwarten sollen, vor allem lieferten sie

nicht mehr die charakteristischen Peroxyde, obwohl sie noch den gleichen Typus darstellen wie das Triphenylmethyl. Aus der Tatsache, dass Silber aus den halogenierten Triphenylmethylchloriden nicht nur das Karbinolhalogen, sondern auch Ringhalogen herausnimmt, zog Gomberg den Schluss, dass das hiebei reagierende Triphenylmethyl unmöglich die Formel



haben könne, sondern chinoid konstituiert sein müsse; er übertrug dann diese Anschauung konsequenterweise auch auf das nicht substituierte Triphenylmethyl.

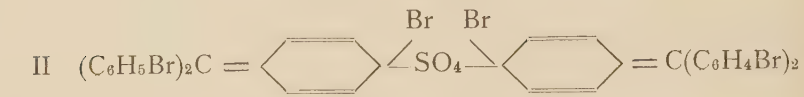
Das Auftreten glänzender Farberscheinungen bei der Reaktion zwischen molekularem Silber und den Karbinolchloriden führt er ebenfalls auf die Entstehung eines chinoiden Körpers zurück [1]) und im Anschluss daran zieht er den Schluss, dass auch alle übrigen gefärbten Derivate der Triphenylmethanreihe, einschliesslich der Farbstoffe, chinoid konstituiert seien. Ursache der Färbung ist seiner Ansicht nach das abweichende Verhalten einer der drei Phenylgruppen, die eine andere, wahrscheinlich chinoide Konstitution annimmt.

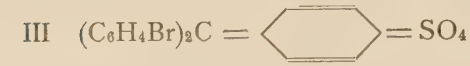
In einer weiteren umfangreichen Untersuchung studierte dann Gomberg [2]) die Einwirkung von Silbersulfat auf halogenierte Triphenylmethylchloride. Sie geben, sobald ihre Benzollösungen mit Silbersulfat geschüttelt werden, intensiv gefärbte Niederschläge. Gomberg sagt nun: „Wenn das Auftreten dieser Färbungen auf die Bildung eines „halochromen“ normalen Karbinolsulfats (I) zurückzuführen wäre, so sollte hiebei nur das Karbinolchlor herausgenommen werden, wenn aber das Auftreten von Färbung auf Entstehung einer tautomeren chinoiden Verbindung (II) beruhen würde, wie dies zuerst Kehrmann angenommen hat, dann müsste bei den tri-p-halogenierten Derivaten das Halogen im chinoiden Ring labil werden, wie dies auch schon von v. Baeyer ausgesprochen worden ist. In letzterem Fall ergibt sich dann als weitere Folgerung, dass bei verlängerter Einwirkung des Silbersulfats auch dieses eine Halogenatom her-

1) Ber. 39,3297 [1906].
2) Ber. 40,1847 [1907].

ausgenommen werden musste, was zu Verbindungen III oder IV führen würde:

I $(C_6H_4Br)_3C \cdot SO_4 \cdot C(C_6H_4Br)_3$

II 

III 

IV

Bei der Hydrolyse müsste dann jedes dieser Endprodukte Di-p-brom-Diphenylchinomethan $(C_6H_4Br)_2C =$ $= O$ liefern. Handelt es sich um das Mono-p-brom-triphenylkarbinolchlorid, so müsste entweder der halogenierte oder einer der beiden nicht halogenierten Ringe chinoid werden. Wenn der halogenierte Ring die in Rede stehende Veränderung erleiden würde, so müsste auch hier vom Silbersulfat ein ganzes Atom Halogen herausgenommen werden und bei der Hydrolyse müsste als Produkt in diesem Fall Diphenylchinomethan $(C_6H_5)_2C : C_6H_4 : O$ entstehen.

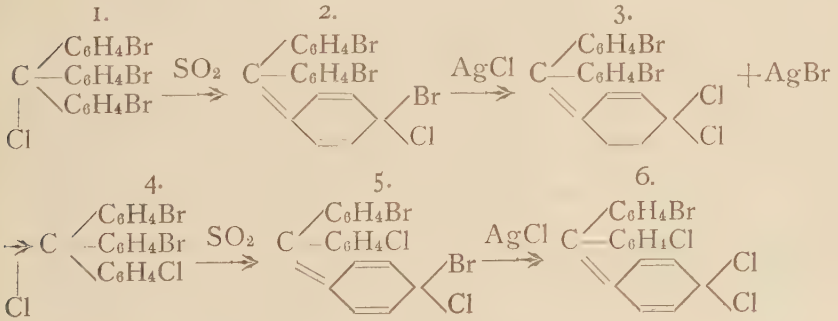
Die Versuche wurden in der Weise angestellt, dass die Karbinolchloride und Silbersulfat gemischt in einer Lösung von Benzol und Dimethylsulfat (dieses wurde zugesetzt, um die Karbinolsulfate in Lösung zu halten) bei 50° tagelang geschüttelt wurden (bis zu 18 Tagen) und dann die Menge des gebildeten Halogensilbers bestimmt wurde. Es zeigte sich tatsächlich, dass unter diesen Umständen auch Ringhalogen abgespalten wird, zum Teil sogar quantitativ. Dagegen gelang es nicht, die Verbindungen zu isolieren, die durch Hydrolyse der Sulfate von obiger Formel (III oder IV) entstehen müssten. Nur in einem Fall, beim Mono-p-Bromtriphenylmethylchlorid, wurde bei der Hydrolyse des Sulfats eine gelbe, krystallinische Substanz von Chinongeruch erhalten, die G o m b e r g für Diphenylchinomethan hielt. Dass v. B a e y e r [1]) bei den Versuchen, aus seinen Karbinolsulfaten in Eisessig-Schwefelsäure-Lösung mit Silberacetat

1) Ber. 38,569 [1905].

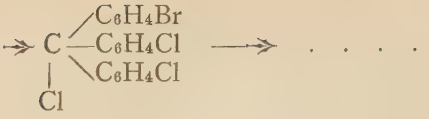
Halogen abzuspalten, keine positiven Resultate erzielt hatte, sucht Gomberg mit der Annahme einer negativ katalytischen Wirkung der Schwefelsäure zu erklären. Er wiederholte die Versuche und erhitzte sogar die Polysulfate in Benzol-Dimethylsulfatlösung mit Silbersulfat auf 50°, wandte also erheblich strengere Bedingungen an, konnte aber lediglich die Angaben von v. Baeyer bestätigen. Dieselbe hindernde Wirkung wie die Schwefelsäure, wenn auch nicht ganz so stark, übt Schwefeldioxyd aus. An dem chinoiden Charakter der Polysulfate zweifelt Gomberg keineswegs, er glaubt vielmehr, dass er bei Gegenwart von Schwefelsäure oder Schwefeldioxyd lediglich „maskiert" ist.

Seine Ansichten über die Existenz chinoider Karbinolsalze wurden gestützt durch eine weitere Versuchsreihe, bei der er bromierte Carbinolchloride, gelöst in einem Gemisch von flüssigem Schwefeldioxyd, bezw. von Dimethylsulfat und Toluol zur Reaktion brachte mit Chlorsilber, ebenfalls durch tagelanges Schütteln bei 50°. Es ergab sich, dass hiebei Brom abgespalten wurde, zum Teil bis zu der zwei Atomen entsprechenden Menge und dass ein Austausch des Broms gegen Chlor stattgefunden hatte. Gomberg konnte durch Verdunsten der gelben Lösungen Mono-p-Chlortriphenylkarbinolchlorid bei Anwendung von Mono-p-Bromtriphenylkarbinolchlorid und Di-p-Chlor-mono-p-Bromtriphenylkarbinolchlorid bei Anwendung von Tri-p-Bromtriphenylkarbinolchlorid isolieren. In letzterem Falle waren also zwei Atome Chlor durch zwei Atome Brom ersetzt worden.

Zur Erklärung nahm er an, dass die Karbinolchloride in der Schwefeldioxydlösung tautomerisiert werden (bei Anwendung von Toluol allein trat keine Umsetzung ein) und dass sich die Reaktion folgendermassen abspiele:



7.



Das benzoide Chlorid (1) wird durch das Schwefeldioxyd zum Teil tautomerisiert zu seiner chinoiden Form (2); diese reagiert mit Chlorsilber unter Austausch von Brom gegen Chlor; der so entstehende Körper (3) geht unter Einstelluug eines Gleichgewichts über in seine benzoïde Form (4), die sich ihrerseits wieder in einem Gleichgewicht befindet mit ihrer tautomeren Form (5). Hier findet abermals Austausch von Brom gegen Chlor statt und Tautomerisation zum Benzoid führt zu (6). Dunstet man die Lösung in dieser Phase ab, so erfolgt gänzliche Umwandlung der chinoiden Form in die benzoide und es entsteht das normale Di-p-chlor-mono-p-Bromtriphenylmethylchlorid.

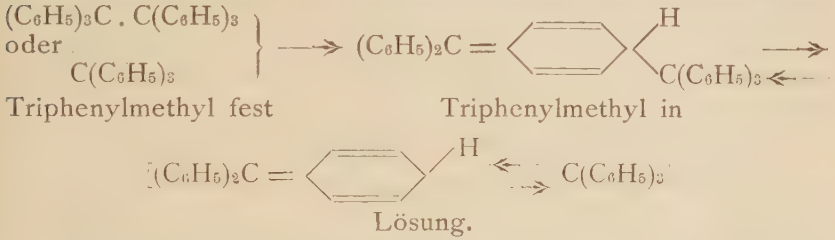
Unter dem Eindruck der Ergebnisse seiner Untersuchung gab G o m b e r g den früher von ihm eingenommenen Standpunkt, dass die Färbung zurückzuführen ist auf den ionisierten Zustand einer ionisierbaren Substanz, endgiltig auf und er nimmt jetzt an, dass das Auftreten von Farbe Hand in Hand geht mit einer Tautomerisation des ungefärbten Stoffes zu einer chinoiden Modifikation. Die gefärbten Chloride und Sulfate sind seiner Ansicht nach Salze, die sich von einer „Chinokarboniumbase“

ableiten. Träger der basischen Eigenschaften des Kations dieser Base ist, wenn man diese Eigenschaft überhaupt lokalisieren will. das Para-Kohlenstoffatom (*), denn mit diesem stehen die sauren Reste in direkter Bindung. Von der K e h r m a n n'schen Auffassung unterscheidet sich die neue G o m b e r g'sche dadurch, dass nach ersterer trisubstituierte Derivate des Triphenylkarbinols, z. B. Trianisylkarbinol, nur dann chinoide Salze bilden können, wenn gleichzeitig eine Methoxylgruppe abgetrennt wird unter Schaffung eines zweiwertigen Kohlenstoffatoms, welches seinerseits wieder Säure addiert. Es müsste dann nicht mehr möglich sein, diese Salze durch einfache Hydrolyse in die Ausgangssubstanz zurückzuverwandeln.

Von der Richtigkeit seiner Anschauung, dass die Tautomerisation zur chinoiden Form die Ursache der Färbung ist,

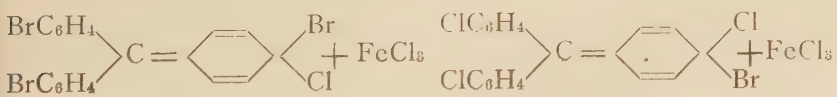
ist Gomberg so fest überzeugt, dass er sagt[1]): „Die Hunderte und Tausende von aromatischen Verbindungen, welche sich beim Zufügen von Schwefelsäure oder Metallhalogeniden zu ihren Lösungen in indifferenten Solventien färben, tun dies infolge ihrer Tautomerisation zu einer chinoiden Konfiguration."

In Bezug auf das Triphenylmethyl kam Gomberg zu der Ansicht, dass es in festem Zustand sowohl Hexaphenyläthan als auch Triphenylmethyl sein könne. In Lösung jedoch soll es sich tautomerisieren zu einer chinoiden Verbindung mit der von Jacobson angenommenen Formel; diese Verbindung soll dann noch teilweise in Jonen dissociieren können, die durch Tautomerisation in einander übergehen, so dass man folgendes Bild hätte:



Die neuen Anschauungen Gombergs über die Natur der gefärbten Salze des Triphenylmethyls, die eine völlige Abwendung von der Halochromie bedeuten, bedurften, wie schon erwähnt, entschieden einer experimentellen Nachprüfung, da vor allem ihre Grundlage, die beobachtete Abspaltung von Ringhalogen aus den halogenierten Triphenylkarbinolsalzen auf Versuchen beruhte, die unter nicht ganz einwandfreien Bedingungen vorgenommen wurden.

Eine Entscheidung über die sich gegenüber stehenden Theorien, Halochromie und Chinontautomerisation, musste sich auf Grund folgender Ueberlegung treffen lassen: Sind die Eisenchloriddoppelsalze des Tribromtriphenylmethylchlorids, bezw. Trichlortriphenylmethylbromids chinoider Natur, wie es Gomberg annimmt,



so müsste bei der Hydrolyse dieser Salze, bei der ein Karbinol gebildet wird, aus beiden eine gleiche Menge Chlor

1) Ber. 40, 1874 [1907].

oder Brom austreten, denn der chinoide Teil der Salze ist ja identisch und der Umstand, dass die bei der Rückbildung des Karbinols nicht beteiligten Phenylgruppen das eine Mal durch Brom und das andere Mal durch Chlor substituiert sind, kann auf die Halogenabspaltung nicht von Einfluss sein. Aber selbst wenn man annimmt, dass diese Substituenten einen gewissen, modificierenden Einfluss auf die Halogenabspaltung ausüben können, ist doch unmöglich der Fall denkbar, dass dieser Einfluss so weit geht, dass im einen Fall bloss Chlor und im andern bloss Brom austritt. Als möglich erscheint allenfalls, dass dieser Einfluss eine Wirkung auf das gegenseitige Verhältnis der abgespaltenen Chlor- und Brom-Mengen ausüben kann, niemals aber wird er das eine Halogen vollständig stabil machen können.

Sind dagegen die Eisenchlorid-Doppelsalze halochromer Natur:

so ist klar, dass im einen Fall nur das Chlor und im andern nur das Brom labil ist; bei der Hydrolyse darf daher das eine Mal nur Chlor, das andere Mal nur Brom austreten. Das Experiment hat in diesem Sinn entschieden, die Gomberg'sche Auffassung ist daher falsch.

Es lassen sich gegen die oben gegebene Ueberlegung einige Einwände machen, die bei der Tragweite der Lehre von der Halochromie verdienen diskutiert zu werden:

1. Stieglitz[1]) hat behauptet, das Chlor sei in den gefärbten Doppelsalzen der Trichlorverbindung dreiwertig, woraus folgen würde, dass das Brom sich an das Chlor anlagern müsste. Bei der Rückbildung des Karbinols könnte dann natürlich nur Brom austreten.

2. Aus der Entdeckung von Strauss[2]), dass Silberoxyd aus dem Chlorid des Dibenzalacetoms nur ein Chloratom herausnimmt, könnte man den Schluss ziehen, dass bei der Bildung der chinoiden Gruppe in den Doppelsalzen das wandernde Halogenatom eine andere Funktion versieht als das schon vorher am Chinonkern sitzende.

---

1) Am. Chem. Soc. 27, 1016 [1905[.
2) Ber. 40,2689 [1907].

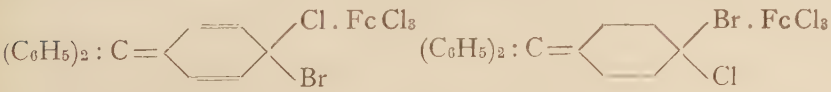
3. Man könnte die Annahme machen, dass das wandernde Halogenatom mit dem Eisenchlorid in fester Verbindung bleibt und demzufolge auch mit dem Eisenchlorid wieder austritt.

Diese Einwendungen können aber aus folgenden Gründen nicht als stichhaltig gelten:

ad 1) Da sich die Doppelsalze des Triphenylkarbinolchlorids genau so wie die der halogenierten Derivate verhalten, so müsste man in ersteren einen dreiwertigen Wasserstoff, eine Hydroniumverbindung annehmen, wozu man sich wohl kaum entschliessen wird.

ad 2) Die Annahme, dass die beiden Chloratome im Chlorid des Dibenzalacetons von einander verschieden sind, ist ebensowenig begründet wie die, dass die beiden Chloratome im Phosgen deshalb verschieden sind, weil Alkohol nur das eine herausnimmt. Hiebei ist natürlich vorausgesetzt, dass das Chlorid des Dibenzalacetons die Zusammensetzung hat, die man ihm gegenwärtig zuschreibt. Macht man aber doch die Annahme, dass es möglich ist, dass Chlor und Brom am selben Kohlenstoffatom verschiedenartig gebunden sein können, so dürfte es schwer sein, eine Erklärung dafür zu finden, dass in den Eisenchloriddoppelsalzen unter ganz denselben Reaktionsbedingungen das eine Mal Chlor, das andere Mal Brom abgespalten wird. Bei dieser Annahme wäre doch vielmehr zu erwarten, dass in beiden Fällen das gleiche Halogen abgespalten wird.

ad 3) Wenn der dritte Einwand richtig wäre, so müsste es zwei isomere Verbindungen von folgender Form geben:



Eine solche Annahme entbehrt aber jeglicher experimentellen Grundlage und ist im höchsten Grade unwahrscheinlich.

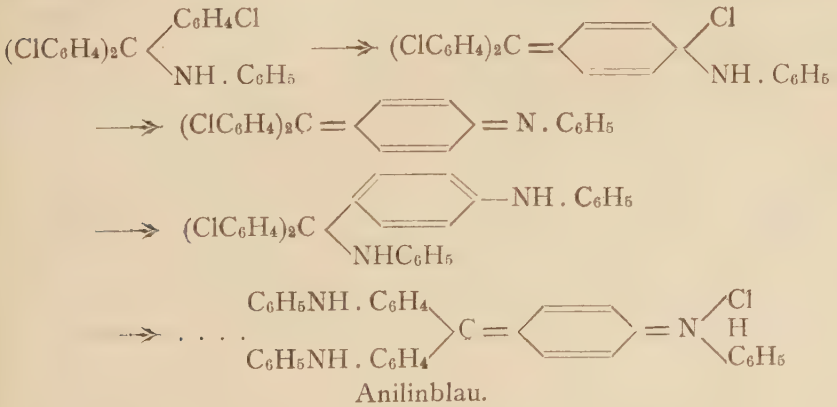
Um zu zeigen, dass sich das intensiv gefärbte Doppelsalz des Tri-p-jodtriphenylkarbinolchlorids mit Eisenchlorid bei der Hydrolyse genau so verhält wie die beiden andern Tri-p-halogentriphenylmethylhalogenide, wurde es unter denselben Bedingungen wie diese mit Wasser zersetzt. Bei den analytischen Eigenschaften des Jods hätte eine, wenn auch nur spurenweise Abspaltung dieses Elements nicht entgehen können. Es war aber nicht die geringste Menge nachzuweisen, womit wohl die Frage

nach der Natur der gefärbten Doppelsalze des Triphenylkarbinolchlorids endgiltig als in dem Sinne entschieden gelten darf, dass es halochrome Salze des Triphenylkarbinols und keine chinoiden Verbindungen sind.

Eine Erklärung für die Beobachtung Gombergs, dass sich aus den Tri-p-Halogentriphenylkarbinolchloriden unter Umständen auch Ringhalogen abspalten lässt, ist nicht schwer zu finden. Wie aus den von ihm mitgeteilten Versuchsergebnissen hervorgeht, ist die bei der Einwirkung von Silbersulfat auf die Karbinolchloride abgespaltene Menge Ringhalogen abhängig von der Menge der zugesetzten Schwefelsäure; bei Zusatz von $1^1/_4$ Mol Schwefelsäure nimmt Silbersulfat aus dem Mono-p-bromtriphenylmethylchlorid schon kein Ringhalogen mehr heraus, aus dem Tri-p-bromtriphenylmethylchlorid nur noch 1,04 % statt der für 1 Atom berechneten 15,04 % und auch diese Menge sinkt bei weiterem Zusatz von Schwefelsäure noch bis 0,5 % herab. Gomberg sucht dies bekanntlich mit der Annahme einer negativ katalytischen Wirkung der Schwefelsäure zu erklären. Viel einleuchtender dürfte aber folgende Deutung sein. Wie Gomberg selbst gefunden hat, bildet Triphenylkarbinol nur Sulfate in Form der sauren Salze, selbst bei einem Ueberschuss an Karbinol. Diese sauren Sulfate sind gegen Silbersalze absolut beständig; reicht aber die Menge der Schwefelsäure zur Bildung saurer Sulfate, z. B. $(C_6H_4Cl)_3C \cdot SO_4H + 2H_2SO_4$, nicht aus, so ist unverändertes Halogentriphenylkarbinol vorhanden und auf dieses wirkt das Silbersulfat, das wie alle Silbersalze oxydierend wirken kann, zertrümmernd ein und nimmt dabei natürlich Ringhalogen heraus. Was Gomberg als Diphenylchinomethan angesprochen hat, kann gar nicht dieser Körper sein; denn Diphenylchinomethan ist absolut geruchlos. Viel wahrscheinlicher ist, dass Gomberg gewöhnliches Chinon in Händen gehabt hat, ein Beweis, dass die Einwirkung des Silbersulfats viel tiefer geht als er annimmt. Auch der Umstand, dass es ihm ausser in diesem einen Falle nie gelang, bei der Hydrolyse der Sulfate etwas Krystallisierbares zu isolieren, spricht dafür, dass eine Zerstörung des ganzen Tiphenylmethankomplexes stattgefunden hat, denn nach allem, was über Diphenylchinomethane bekannt ist, sind es Substanzen von ausgeprägter Krystallisationsfähigkeit.

Während also die aus dieser Versuchsreihe gezogenen

Schlüsse als irrig zu bezeichnen sind, da sie auf falscher Grundlage beruhen, kommt anscheinend den Ergebnissen der Einwirkung von Chlorsilber auf Tribromtriphenylmethylchlorid eher eine Beweiskraft zu. Allein, so interessant die Resultate auch sind, sie beweisen keineswegs das, was Gomberg beweisen will, nämlich dass die Entstehung gefärbter Verbindungen aus dem Triphenylkarbinol immer mit einer chinoiden Umlagerung verbunden sein muss, sondern nur, dass die in der Parastellung halogenierten Triphenylkarbinolchloride einer chinoiden Umlagerung fähig sind. Dies war aber schon früher von v. Baeyer[1]) experimentell nachgewiesen worden. Er sagt an dieser Stelle: „Obgleich unter diesen Umständen (Einwirkung von Silbersalz auf das gechlorte Karbinolsulfat) keine chinoide Umlagerung trotz der Farberscheinungen zu konstatieren ist, tritt dieselbe doch bei höherer Temperatur anderen Reagenzien gegenüber zu Tage. So färbt sich die Substanz beim Erhitzen mit Bernsteinsäure orange und wird alkalilöslich und zwar mit violetter Farbe, so dass hier offenbar eine Aurinbildung stattfindet (dies ist inzwischen durch das Spektroskop nachgewiesen worden). Die Reaktion scheint indessen nicht glatt zu verlaufen und wurde nicht weiter verfolgt, weil die entsprechende Reaktion mit Anilin sehr leicht vor sich geht (schon auf dem Wasserbad) und zu dem äusserst charakteristischen, krystallisierten Pikrat des Triphenylrosanilins führt. Da Anilin auf Chlorbenzol ohne Wirkung ist, erklärt sich diese Reaktion nur durch die dreifache Wiederholung einer chinoiden Umlagerung, etwa folgendermassen:



Anilinblau.

1) Ber. 38,586 [1905].

Der Versuch von Gomberg ist daher nichts anderes als ein Analogon der Bildung von Anilinblau aus dem Trichlortriphenylkarbinol und beweist nur, dass zwischen dem Tri-p-bromtriphenylmethylchlorid und Clorsilber in Schwefeldioxydlösung und bei 50° Temperatur derselbe Vorgang in ein bis zwei Wochen abläuft, der bei Anwendung von Anilin auf dem Wasserbad nur wenige Minuten in Anspruch nimmt.

Der gegenwärtige Stand unserer Kenntnisse von der Ursache der Färbung der Triphenylmethankörper ist also folgender:

1) Färbung kann hervorgerufen werden durch Uebergang des substituierten oder nicht substituierten Triphenylmethylrestes in einen chromophoren Komplex; dieser Uebergang lässt sich durch unsere Strukturformeln nicht darstellen, gibt sich aber dadurch kund, dass der so veränderte Komplex gefärbte Salze liefert: Halochromie. Diese Art der Farberzeugung findet statt bei den halogen- und methoxysubstituierten Triphenylkarbinolen sowie bei diesem Karbinol selbst.

2) Die Färbung beruht auf einer chinoiden Umlagerung. Dies ist der Fall bei den Verbindungen der Aurin- und Fuchsingruppe.

Ob sich übrigens die Wissenschaft auf die Dauer mit der Erklärung der Farbe als durch eine Chinonstruktur allein hervorgerufen, begnügen kann, möge dahingestellt sein. Eine Betrachtung der physikalischen Natur des Lichtes legt die Vermutung immerhin sehr nahe, dass Farbe durch gewisse Bewegungsvorgänge innerhalb des Moleküls verursacht werden kann, eine Spekulation, auf Grund deren v. Baeyer[1]) eine neue Erklärung für die Ursache der Färbung der Aurin- und Fuchsinfarbstoffe gibt. Es erscheint auf jeden Fall angebracht, sich der Vorstellung zu entledigen, dass unsere heutigen Strukturformeln ein allseitig befriedigendes Bild von den Eigenschaften der organischen Substanzen geben; die Anzeichen mehren sich, dass Bewegungsvorgängen im Molekül grössere Beachtung geschenkt werden muss, als dies seither der Fall war. Von diesem Gesichtspunkt aus erscheint dann auch die Annahme weiter nicht befremdend, dass ein Molekül, das an sich farblos ist, durch äussere Einflüsse in einen Zustand versetzt werden kann, in

1) Ann. d. Chem. 354, 152 [1907].

welchem sich in seinem Innern kinetische Vorgänge abspielen, die es befähigen, Aetherschwingungen zu absorbieren, d. h. farbig zu erscheinen. Eine solche Annahme dürfte wohl für die Erklärung des Uebergangs des farblosen Triphenylmethylrestes in einen halochromen Komplex die nächstliegende sein.

Experimenteller Teil.

Halogenhaltige Doppelsalze vom Typus des Doppelsalzes von Ferrichlorid mit Triphenylkarbinolchlorid.

Die zu den Versuchen benützten, in der Parastellung dreifach halogenierten Triphenylkarbinole wurden folgendermassen dargestellt:

1. Tri-p-chlortriphenylkarbinol nach der Vorschrift von v. Baeyer[1]) nach der Grignard'schen Methode.

2. Tri-p-bromtriphenylkarbinol nach der Vorschrift von Gomberg[2]) mit folgender Abweichung: Das Produkt der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemisch von Brombenzol und Tetrachlorkohlenstoff, ein festes Harz, wurde in einem Teil Benzol gelöst und mit einer Mischung von 2 Teilen Dimethylsulfat und der für die Bildung des sauren Sulfates berechneten Menge konzentrierter Schwefelsäure in der Wärme versetzt. Beim Erkalten scheidet sich das Sulfat krystallisiert aus. Nach dem Abfiltrieren und Auswaschen mit einem Gemisch von Benzol und Dimethylsulfat, dann mit Benzol und zuletzt mit Ligroin wurde das Sulfat mit verdünnter Natronlauge zersetzt und das abgeschiedene Rohkarbinol aus Ligroin mehrmals umkrystallisiert. So wurde die Substanz in farblosen langen Nadeln von dem von Gomberg angegebenen Schmelzpunkt 131° erhalten.

3. Zu den mit Tri-p-jodtriphenylkarbinol angestellten Versuchen diente ein früher dargestelltes Präparat nach der Methode von v. Baeyer[1]).

1) Ber. 38,569 [1905].
2) Ber. 39,3283 [1906].

Die von diesen Karbinolen abgeleiteten Chloride bezw. Bromide wurden durch $^1/_2$stündiges Erwärmen der Karbinole mit Acetylchlorid oder -Bromid dargestellt.

1. Tri-p-chlortriphenylkarbinolbromid. Diese Verbindung, welche noch nicht beschrieben ist, wurde in der Weise dargestellt, dass 1 Teil Karbinol mit 10 Teilen Acetylbromid $^1/_2$ Stunde zum gelinden Sieden erhitzt, dann das Acetylbromid abdestilliert und die letzten Reste über Natronkalk im Vakuum entfernt wurden. Der krystallinische, etwas braun gefärbte Rückstand wurde aus Ligroin unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Farblose lange Nadeln vom Schmp. 148 °.

0,2304 g Substanz gaben 0,4512 g CO_2 und 0,0613 g H_2O

$C_{19}H_{12}Cl_3Br$ Ber. C 53,47 H 2,84

Gef. C 53,36 H 2,97

Die Bestimmung des labilen Broms erfolgte durch Zersetzen der in Aceton gelösten Substanz mit verdünnter Natronlauge (Analyse I), bezw. mit heissem Wasser (Analyse II). Vom ölig abgeschiedenen Karbinol wurde abfiltriert, das Brom in bekannter Weise gefällt und das Silberbromid zum Schluss zur Entfernung des mitgerissenen Karbinols mit Alkohol-Aether gewaschen.

Analyse: I 0,2490 g Substanz gaben 0,1086 g Ag Br

II 0,2620 g Substanz gaben 0,1138 g Ag Br

$C_{19}H_{12}Cl_3Br$ Ber. Br. 18,75 %

Gef. Br. I 18,56 % II 18,50 %.

2. Tri-p-bromtriphenylkarbinolchlorid nach Gombergs[1]) Vorschrift. Schmp. 153 °.

3. Tri-p-Jodtriphenylkarbinolchlorid nach der Vorschrift von v. Baeyer[2]). Schmp. 180 °.

Die Eisendoppelsalze

wurden in der Weise dargestellt, dass das Karbinolchlorid, bezw. -Bromid in wenig Chloroform in der Wärme gelöst und mit einer heissen konzentrierten Lösung der berechneten Menge Eisenchlorid in Eisessig versetzt wurde. Die abgeschiedenen Krystalle wurden abgesaugt und mit Chloroform und Ligroin gewaschen.

1) Ber. 39,3283 [1906].

2) Ber. 38,569 [1905].

Tri-p-bromtriphenylkarbinolchlorid-Ferrichlorid.

Ziegelrotes Krystallpulver, unter dem Mikroskop braun durchsichtige, zu Büscheln verwachsene kurze Prismen, Schmp. 237°.
Analyse: 0,2020 g Substanz gaben 0,2500 g CO_2 und 0,0352 g H_2O
0,2327 g „ „ 0,0282 g Fe_2O_3.

$C_{19}H_{12}Br_3Cl$, $FeCl_3$	Ber. C 33,64	H 1,78	Fe 8,25
	Gef. C 33,75	H 1,94	Fe 8,47

Bestimmung des labilen Chlors.

1. Das Doppelsalz wurde in Aceton gelöst, mit verdünnter Natronlauge in der Wärme zersetzt, vom Eisenhydroxyd und dem ölig abgeschiedenen Karbinol abfiltriert und im Filtrat das Chlor auf die gewöhnliche Art bestimmt. Zur Entfernung von etwas mitgerissenem Karbinol wurden die Silberniederschläge zum Schluss stets mit Alkohol und Aether gewaschen.

2. Das Doppelsalz wurde in Aceton gelöst, mit Wasser in der Kälte zersetzt, vom Karbinol abfiltriert, im Filtrat das Eisen mit Ammoniak gefällt und im Filtrat davon das Chlor bestimmt.

Analysen: I 0,2167 g Substanz gaben 0,1831 g AgCl
II 0,2327 g „ „ 0,1980 g AgCl

$C_{19}H_{12}Br_3Cl$. $FeCl_3$	Ber. labiles Chlor	20,93	
	Gef. „ „	I 20,89	II 21,04

Das Chlorsilber von Versuch 2 wurde $^3/_4$ Stunden lang im Chlorstrom erhitzt und erfuhr dabei keine Gewichtsabnahme, war also frei von Bromsilber. Ebenso war die quantitative Probe auf Brom einer nach 2 hergestellten, zur völligen Entfernung des Karbinols ausgeätherten Lösung, von negativem Ergebnis.

Es wurde also kein Ringhalogen abgespalten.

Tri-p-chlortriphenylkarbinolbromid-Ferrichlorid.

Braune, bläulichgrün schimmernde Blättchen. Schmp. 217°.
Analyse. 0,1743 g Substanz gaben 0,2476 g CO_2 und 0,0330 g H_2O
0,2084 g „ „ 0,0286 g Fe_2O_3

$C_{19}H_{12}Cl_3Br$, $FeCl_3$	Ber. C 38,72	H 2,05	Fe 9,49
	Gef. C 38,68	H 2,12	Fe 9,60

Bestimmung des labilen Halogens (1 Br und 3 Cl).

1. Die Analyse wurde in der beim Tribromtriphenylkarbinolchlorid-Eisenchloriddoppelsalz unter 2 angegebenen Weise ausgeführt.

2. und 3. Die Behandlung war dieselbe wie bei Analyse 1 des oben beschriebenen Doppelsalzes.

Analyse I 0,2084 g Substanz gaben 0,2182 g AgCl + AgBr
Diese im Chlorstrom in AgCl übergeführt 0,2027 g
II 0,3122 g Substanz gaben 0,3274 g AgCl + AgBr
Diese im Chlorstrom erhitzt 0,3037 g AgCl
III 0,3322 g Substanz gaben 0,3483 g AgCl + AgBr
Diese im Chlorstrom erhitzt 0,3227 g AgCl

$C_{19}H_{12}Cl_3Br$, $FeCl_3$ Ber. labiles Cl 18,06
Gef. labiles Cl I 18,14 II 18,00 III 17,89
Ber. labiles Br 13,58
Gef. labiles Br I 13,36 II 13,34 III 13,84

Dass in diesem Falle nur Brom aus dem Karbinolbromid abgespalten wurde, ergibt sich auch aus einem Vergleich der berechneten und der gefundenen Menge AgCl + AgBr:

AgCl + AgBr	Ber.	I	0,2188 g	II	0,3278	III 0,3488
	Gef.	I	0,2182 g	II	0,3274	III 0,3483

Es wurde also kein Ringhalogen abgespalten.

Tri-p-jodtriphenylkarbinolchlorid-Eisenchlorid.

Krystalle von olivgrüner Oberflächenfarbe, die beim Zerreiben ein rotes Pulver liefern. Der Nachweis, dass kein Ringhalogen abgespalten wird, konnte hier auf qualitativem Weg erfolgen.

Das Doppelsalz wurde in Aceton gelöst, mit Natronlauge zersetzt und die vom Karbinol und Eisenhydroxyd abfiltrierte Lösung nach dem Ausäthern auf Jod geprüft. Es war nicht die geringste Spur nachzuweisen.

Es wurde also kein Ringhalogen abgespalten.

Tri-p-chlortriphenylkarbinolbromid-Eisenbromid.

Um zu zeigen, dass geringe Modifikationen das Ergebnis der Untersuchung in keiner Weise beeinflussen, wurde noch dieses Doppelsalz analysiert. Bei seiner Darstellung sind möglichst konzentrierte Lösungen zu verwenden. Es bildet im durchfallenden Licht braune, im reflektierten grüne, fast rechtwinklige Prismen oder Tafeln. Schmp. 216°.

Analyse 0,2283 g Substanz gaben 0,2618 g CO_2 und 0,0375 g H_2O
0,2376 g Substanz gaben 0,0260 g Fe_2O_3
$C_{19}H_{12}Cl_3Br$, $FeBr_3$ Ber. C 31,57 H 1,67 Fe 7,74
Gef. C 31,26 H 1,84 Fe 7,65

Bestimmung des labilen Broms.

Das Doppelsalz wurde in Aceton gelöst, mit Wasser in der Wärme zersetzt, vom Karbinol abfiltriert, im Filtrat das Eisen mit Ammoniak gefällt und im Filtrat das Brom bestimmt.

Analyse 0,2376 g Substanz gaben 0,2455 g AgBr
$C_{19}H_{12}Cl_3Br$, $FeBr_3$ Ber. labiles Brom 44,29
Gef. labiles Brom 43,97

Eine Prüfung des ausgefällten Bromsilbers auf Chlor fiel negativ aus.

Es wurde also auch hier kein Ringhalogen abgespalten.

Ueber Xanthonverbindungen.

Einleitung und theoretischer Teil.

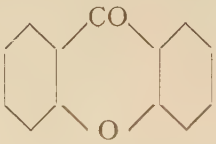
Ein besonderes Interesse haben in der Chemie von jeher diejenigen Substanzen beansprucht, die irgend welchen in der Natur vorkommenden Stoffen nahestehen, denn es ist für den forschenden Geist natürlich besonders verlockend, der Natur auf ihren geheimen Wegen nachzuspüren und das, was draussen unter dem Einfluss uns unbekannter Kräfte in Tier- und Pflanzenwelt an chemischen Verbindungen sich aufbaut, mit den Mitteln des Laboratoriums nachzuahmen.

Seit langem bekannt ist ein aus Indien bezogener gelber Farbstoff, das Indischgelb oder Piuri. Ueber seinen Ursprung war man früher nicht im Klaren und wusste nicht einmal, ob es tierischer oder pflanzlicher Herkunft ist. Später [1]) wurde bekannt, dass der Farbstoff in einem bestimmten Distrikt von Ostindien, Monghir in Bengalen, aus dem Harn von Kühen gewonnen wird, die mit Blättern vom Mangobaum gefüttert werden. Aus dem Harn wird durch Erhitzen ein gelber Stoff abgeschieden, der durch ein Stück Zeug abgepresst und dann zu Kugeln geformt wird. Diese werden an einem Holzkohlenfeuer, später noch an der Sonne getrocknet und kommen dann unter dem Namen Indischgelb von Calcutta und Patna aus in den Handel.

Hauptbestandteil des Indischgelb ist, wie aus Untersuchungen von Erdmann [2]), Spiegel [3]) und namentlich von v. Baeyer [4]) und Gräbe [5]) hervorgeht, das Magnesiumsalz der Euxanthinsäure, einer glukosidartigen Verbindung, die sich bei der Behandlung

1) Ann. d. Chem. 254, 270 [1889].
2) Journ. f. pr. Chem. (1) 33,190 [1844] u. 37,385 [1846].
3) Ber. 15,1964 [1882].
4) Ann. d. Chem. 155,257 [1870].
5) Ann. d. Chem. 254,270 [1889].

mit Säuren in Glykuronsäure, eine Alkoholaldehydsäure von der Zusammensetzung $COOH[CH(OH)]_4CHO$, und Euxanthon spaltet. In den meisten Sorten von Indischgelb findet sich letzteres in wechselnden Mengen neben Euxanthinsäure. Das Euxanthon erwies sich als das Chromogen des Indischgelbs und ist, wie Gräbe gezeigt hat, das Dioxyderivat eines Oxyketons, des Xanthons:

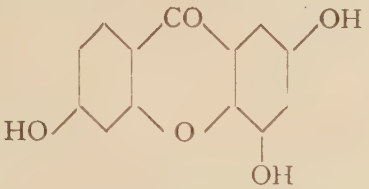


Die Euxanthinsäure entsteht wahrscheinlich im Tierkörper durch Addition von Glykuronsäure an Euxanthon, das wohl aus den Blättern stammt, mit denen die Tiere gefüttert werden. Kostanecki[1]) hat nachgewiesen, dass Euxanthon sich beim Durchgang durch den Tierkörper im Harn wieder als Euxanthinsäure vorfindet. Diese Erscheinung, dass dem Organismus einverleibte Substanzen sich als Glykuronsäureverbindung wieder ausscheiden, ist übrigens ziemlich häufig; man beobachtet dies auch bei Kampher, Borneol, Menthol, Chloral.

Ein anderer, auch schon lange bekannter Körper pflanzlichen Ursprungs, das Gentisin, leitet sich ebenfalls vom Xanthon ab. Aus der Enzianwurzel (von Gentiana lutea) wurde seit den ältesten Zeiten ein wässriger oder alkoholischer Extrakt bereitet, der als Bittermittel Verwendung fand. Henry und Caventon[2]) isolierten daraus eine gelbe krystallisierte Substanz, die sie für den Bitterstoff hielten. Später zeigte Tromsdorff[3]), dass der fragliche Bitterstoff ein unkrystallisierbares Harz ist und dass die gelbe krystallisierende Substanz geschmacklos ist. Als Pflanzenfarbstoff bot sie jedoch trotzdem Interesse und sie wurde deshalb von Baumert[4]), Hlasiwetz und Habermann[5]) weiter untersucht, welche die Formel $C_{14}H_{10}O_5$ ermittelten und die in der Kalischmelze entstehenden Spaltungsprodukte Phloroglucin und Hydrochinonkarbonsäure identificierten. Kosta-

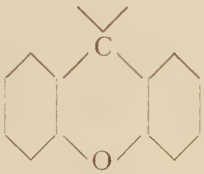
1) Ber. 19,2918 [1886].
2) Journ. de Pharm. 1821, 178.
3) Ann. Chem. Pharm. 21,134.
4) Ann. Chem. Pharm. 62,106.
5) Ann. d. Chem. 175,63 [1875] und 180,343 [1876].

necki[1]), der sich durch die Konstitutionsermittelung vieler Pflanzenfarbstoffe grosse Verdienste erworben hat, erhielt aus dem Gentisin durch Entmethylieren nach der Methode von Zeisel das Gentisëin, das er auch synthetisch aus Phloroglucin und Hydrochinonkarbonsäure darstellte und als Trioxyxanthon erkannte:

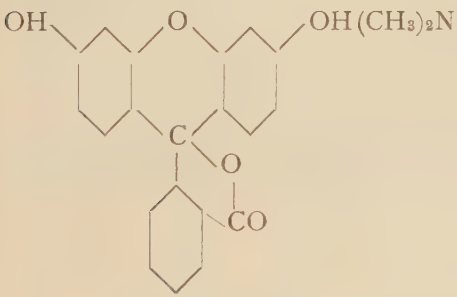


Das Gentisin ist der Monomethyläther des Gentisëins.

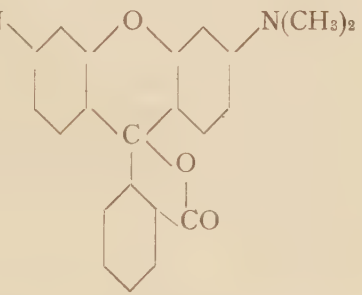
Darf also das Xanthon allein schon als Muttersubstanz dieser beiden Naturprodukte Euxanthon und Gentisin unser Interesse beanspruchen, so gewinnt es noch mehr an Bedeutung dadurch, dass sein Atomgerüst



sich in einer grossen Zahl von Farbstoffen, darunter technisch sehr wichtigen, vorfindet. Es sei hier nur erinnert an die Fluoreszëine und Rhodamine:



Fluoreszëin

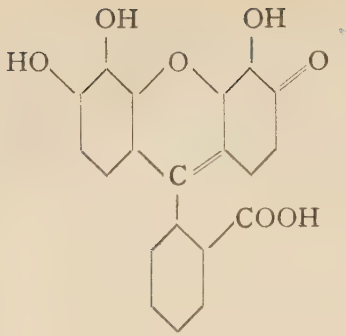


Rhodamin

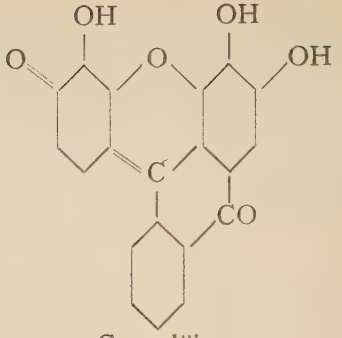
Auch das Gallëin und Coerulëin stehen in Beziehung zum Xanthon:

---

1) Mon. f. Chem. 12,205 u. 318 (1891).



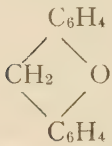
Gallëin



Coerulëin

Das Xanthon besitzt stark chromogenen Charakter und stellt sich damit einer Reihe anderer Chromogene an die Seite, die alle eine ihm ähnliche Struktur besitzen. Erwähnt seien davon Akridon, Thiodiphenylamin und Anthrachinon.

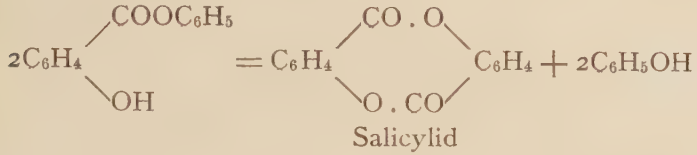
Zum ersten Mal wurde das Xanthon erhalten von Kolbe und Lautemann[1]) als Nebenprodukt bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf salicylsaures Natrium. Diese Bildungsweise wurde später von Richter[2]) genauer studiert, der noch eine Reihe anderer, aber nicht sehr ergiebiger Synthesen fand. So entsteht z. B. Xanthon auch beim Erhitzen eines Gemischs von Triphenylphosphat mit Natriumsalicylat. Die erste vorteilhafte Darstellungsmethode für Xanthon wurde gleichzeitig von W. H. Perkin[3]) und Goldschmidt entdeckt, die es durch Destillation des Einwirkungsproduktes von Essigsäureanhydrid auf Salicylsäure erhielten. Eine ebensogute Methode ist die von Seifert[4]), der Xanthon durch trockene Destillation von Phenylsalicylat (Salol) darstellte. Den Zusammenhang mit dem Euxanthon hatten schon Wichelhans und Salzmann erkannt[5]), die Xanthon durch Oxydation des aus Euxanthon mit Zinkstaub erhaltenen Reduktionsproduktes gewannen, von dem Gräbe und Ebrard später nachwiesen, dass es Xanthen



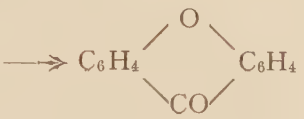
ist.

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. 115,157 [1860].
2) Journ. für pr. Chem. 28,273 [1883].
3) Ber. 16,339 [1883].
4) Journ. f. pr. Chem. 31,478 [1885].
5) Ber. 10,1400 [1877].

Zur Erklärung der Xanthonbildung nach der von ihm entdeckten Methode nahm Seifert an, dass bei der Destillation von Orthooxykarbonsäurephenylestern das aus dem Phenol stammende Phenyl nicht an der gesamten Reaktion teilnehme, sondern dass sich durch Phenolabspaltung Salicylid bilde, das dann weiter unter Kohlendioxydabspaltung in das Endprodukt, Xanthon, übergehe:



Salicylid

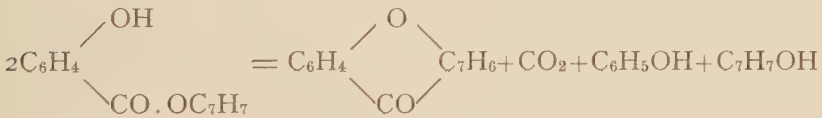


Xanthon

$+ CO_2$

Es würde dieser Vorgang damit der gleiche sein, wie ihn W. H. Perkin bei der von ihm aufgefundenen Synthese angenommen hat.

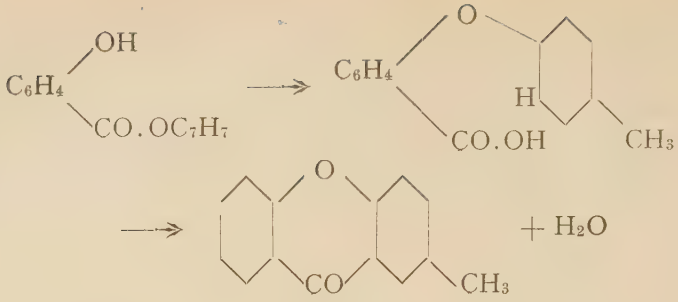
Nun bewiesen aber Gräbe und Feer[1]), dass das Phenyl des Karboxyls auch noch im Xanthon vorhanden ist, da beim salicylsauren Kresyl die Reaktion in folgendem Sinne verläuft:



Gräbe[2]) nimmt deshalb an, dass sich bei der hohen Temperatur, auf welche der Salicylsäureester erhitzt wird, letzterer in Phenylsalicylsäure umlagert, die dann unter Wasserabspaltung in Xanthon übergeht. Das frei werdende Wasser verseift unveränderten Ester und die dabei frei werdende Salicylsäure zerfällt bei der hohen Temperatur in Phenol und Kohlendioxyd, womit das gleichzeitige Auftreten von Phenol und Kresol seine Erklärung findet:

---

1) Ber. 19,2607 [1886].
2) Ann. d. Chem. 254,281 [1889] u. 257,91 [1890].

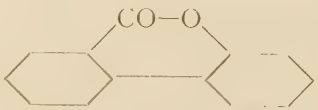
1) 

2)

Die Gräbe'sche Erklärung wurde allgemein anerkannt; allein es wurden im Laufe der Zeit Synthesen gefunden, die bewiesen, dass die Reaktion auch in dem von Seifert angedeuteten Sinne verlaufen kann. So entsteht bei der Destillation des Phenylesters der 3-Oxynaphtoësäure nicht nur das erwartete 8-Phenonaphtoxanthon, sondern auch in guter Ausbeute 8-Dinaphtoxanthon [1]). Einen analogen Fall bildet die Entstehung von 4,5-Dimethylxanthon (neben wenig von dem erwarteten 4-Methylxanthon) aus o-Homosalicylsäurephenylester [2]).

Charakteristisch für das Xanthon ist die blaue Fluoreszenz seiner Lösung in konzentrierter Schwefelsäure. Bei der Destillation mit Zinkstaub geht es in Methylendiphenylenoxyd oder Xanthon über; beim Schmelzen mit Kali oder beim längeren Kochen mit amylalkoholischem Kali wird der Xanthonring gesprengt und man erhält Di-o-Oxybenzophenon, aus dem sich das Xanthon beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure unter Wasserabspaltung wieder zurückbildet.

Die Karbonylgruppe des Xanthons lässt sich unter den gewöhnlich angewandten Bedingungen mit den üblichen Ketonreagentien Hydroxylamin und Phenylhydrazin nicht nachweisen. Man glaubte deshalb eine Zeit lang, das Xanthon habe die Konstitution eines Laktons:



1) Ber. 34,4136 [1901].
2) Ber. 25,3643 [1902].

Mit dieser Formel liessen sich jedoch die übrigen Eigenschaften des Xanthons schlecht vereinigen; ausserdem gelingt es, auf einem kleinen Umweg das Oxim darzustellen, so dass heute die Ketonformel als sichergestellt gelten kann.

Zur Darstellung von Substitutionsprodukten des Xanthons, von denen namentlich die Oxyxanthone besonderes Interesse beanspruchen, bieten sich zwei Wege:

I) man benützt Synthesen, die direkt zu substituierten Xanthonen führen.

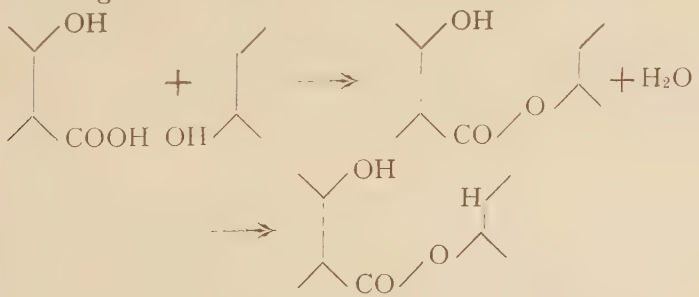
II) man führt in das Xanthon Substituenten (Nitrogruppen, Halogen, Sulfogruppen) ein.

Zunächst möge hier der erstere Weg, als der vielseitigere, geschildert werden.

1. 0,0¹-Dioxybenzophenone können durch wasserentziehende Mittel in Xanthone übergeführt werden. So gibt 2,3,4,2¹-Tetraoxybenzophenon beim Erhitzen auf 200—240° 3,4-Dioxyxanthon, allerdings in schlecher Ausbeute. — Das 2,4,2¹,4¹-Tetraoxybenzophenon liefert unter denselben Bedingungen 3,6-Dioxyxanthon [1]). Besser gehen diese Umwandlungen durch Erhitzen der Oxybenzophenone mit Wasser im Einschlussrohr auf 190—200°.

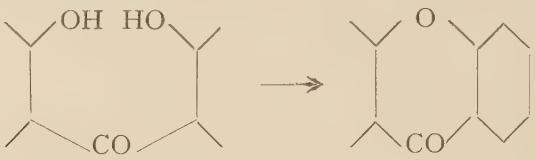
Bei den bromierten Tetraoxybenzophenonen erfolgt die Wasserabspaltung leichter. Kocht man eine Lösung von 2,3,4,2¹-Tetraoxybenzophenon in Eisessig mit Brom im Ueberschusss, so krystallisiert beim Erkalten direkt Dibromdioxyxanthon aus [2]).

2. Eine allgemeine Methode zur Darstellung von Oxyxanthonen wurde von v. Kostanecki aufgefunden. Sie besteht darin, dass man Salicylsäure mit einem Phenol in Gegenwart von Essigsäureanhydrid erhitzt. Der Reaktionsverlauf ist wohl folgender: Die Salicylsäuren vereinigen sich mit dem Phenol unter Bildung eines Salols:



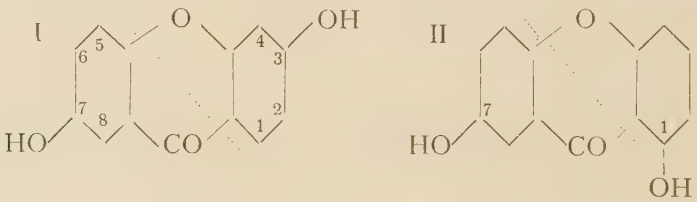
1) Ber. 32,2103 [1899]. 2) Ann. d. Chem. 269,310 [1892].

Die Salole erleiden dann bei der hohen Temperatur, auf die erhitzt wird, eine molekulare Umlagerung in Orthodioxybenzophenone, die in Gegenwart eines wasserabspaltenden Mittels, wie des Essigsäureanhydrids, in Xanthone übergehen:



Eine etwas abweichende Erklärung des Reaktionsverlaufs gibt bekanntlich Gräbe (s. o.).

Schon bevor diese Synthese als allgemein durchführbar erkannt wurde, hatte v. Kostanecki [1]) durch Destillation eines Gemischs von β-Resorcylsäure und Essigsäureanhydrid ein Dioxyxanthon (1,6) erhalten und Gräbe war es auf demselben Weg gelungen, das Euxanthon zu synthetisieren. Er destillierte zu diesem Zweck ein Gemisch von β-Resorcylsäure und Hydrochinonkarbonsäure mit Essigsäureanhydrid, von der richtigen Vermutung ausgehend, dass die Hydroxylgruppen im Euxanthon verschiedene Stellung zum Karbonyl einnehmen. Auf Grund seiner Synthese legte Gräbe dem Euxanthon die Formel eines 3,7-Dioxyxanthons (I) bei. v. Kostanecki [2]) konnte jedoch zeigen, dass man auch bei Anwendung von Resorcin statt β-Resorcylkarbonsäure Euxanthon erhält und dass infolgedessen für die Hydroxylgruppen auch die Stellung 1,7 in Betracht kommt, eine Annahme, die durch das Verhalten des Euxanthons bei der Methylierung unterstützt wird und deren Richtigkeit mit aller Schärfe aus Untersuchungen von v. Baeyer hervorgeht. [3])



Euxanthon

Die oben erwähnte Synthese, Erhitzen von Salicylsäuren und Phenolen mit Essigsäure anhydrid, setzte v. Kostanecki

1) Ber. 18,1983 [1885] u. 27,1991 [1894].
2) Ber. 22,1405 [1889] u. Ann. d. Chem. 254,299 [1889].
3) Noch nicht veröffentlicht.

in den Stand, eine Reihe von Oxyxanthonen darzustellen, vor allem die Monooxyxanthone, von denen früher nur das 1-Oxyxanthon [1]) bekannt war. Er erhitzte die 3 Dioxybenzole mit Salicylsäure und Essigsäureanhydrid und es entstand bei Anwendung von Hydrochinon das 2-Oxyxanthon [2]), mit Resorcin das 1-Oxyxanthon [3]), daneben wenig 3-Oxyxanthon und mit Brenzkatechin des 4-Oxyxanthon [4]). Interessant ist, dass sich das 1-Oxyxanthon auf die gewöhnliche Weise nicht methylieren lässt, eine Erscheinung, die man auch bei Polyoxyxanthonen antrifft, da diese, sofern sie eine Hydroxylgruppe in 1-Stellung enthalten, bei der Methylierung saure Aether liefern, indem eben dieses in 1 stehende Hydroxyl nicht verestert wird. Diese Tatsache kann in Zweifelsfällen einen Aufschluss über die Stellung einer Hydroxylgruppe geben.

Die Synthese von Gentisëin aus Hydrochinonkarbonsäure und Pyrogallol wurde schon oben erwähnt. Durch Kombination der drei isomeren Kresotinsäuren (ortho, meta und para) mit Resorcin, bezw. Orcin erhielt v. Kostanecki [5]) 5,1—6,1 und 7,1 Methyloxyxanthon, bezw. 5,3,2—6,3,1 und 7,31 Dimethyloxyxanthon.

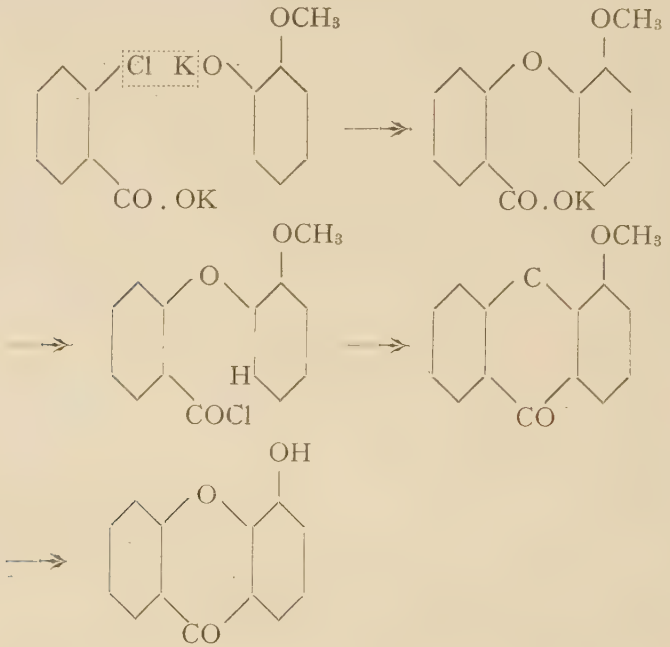
3. Durch eine eigenartige Synthese von Arylsalicylsäuren, die sich bekanntlich leicht in Xanthone überführen lassen, erschloss Ullmann [6]) neue Möglichkeiten zur Gewinnung substituierter Xanthone. Er machte die Beobachtung, dass man ganz allgemein zu Arylsalicylsäuren gelangt, wenn man o-chlorbenzoësaures Kalium mit dem entsprechenden Phenol bei Gegenwart der nötigen Menge Alkali und unter Zusatz von geringen Mengen Kupfer (Naturkupfer C) kondensiert. Die einfachste dieser Arylsalicylsäuren, die Phenylsalicylsäure, war schon früher von Graebe [7]) durch Einwirkung von Natrium auf Salol und von Griess aus Orthodiazobenzoësäuresulfat und Phenol erhalten worden; die Methode von Ullmann ist jedoch die weitaus elegantere.

Zur Ueberführung der Phenylsalicylsäuren in die entsprechenden Xanthone eignet sich in den meisten Fällen vortrefflich Schwefel-

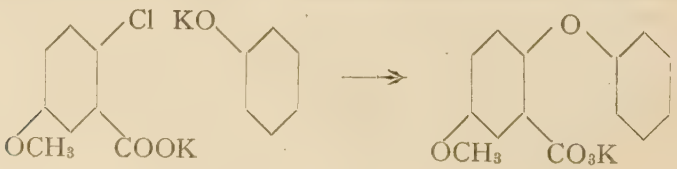
---

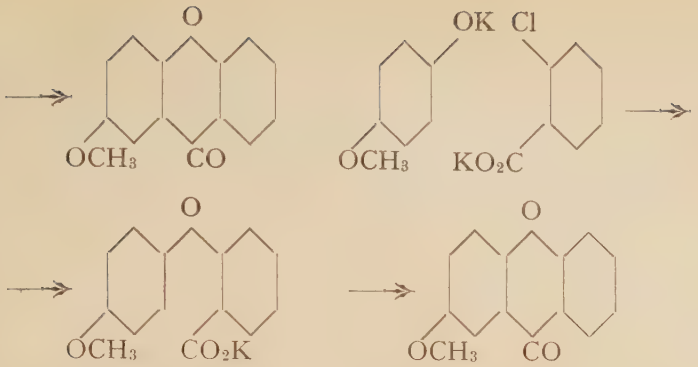
1) Michael, Am. chem. Journ. 5,91 [1883/84[.
2) Ber. 25,1648 [1892].
3) Ber. 24,3983 [1898].
4) Ber. 27,1991 [1894].
5) Ber. 38,2111 und 2120 [1905].
6) Ber. 21,501 [1888]. 7) Ber. 21,981 [1888].

säure; bei manchen Arylsalicylsäuren, wie z. B. bei der β-Naphtyl- oder der o-Methoxyphenylsalicylsäure tritt jedoch hauptsächlich Sulfonierung statt Wasserabspaltung ein. Aber auch bei diesen gelingt die Kondensation zum Xanthon, wenn man den Umweg über das betreffende Säurechlorid einschlägt und aus diesem durch Erhitzen mit Aluminiumchlorid Salzsäure abspaltet. Vermehrt man die Menge des Aluminiumchlorids, so kann das aus der letztgenannten Säure zunächst entstandene 4-Methoxyxanthon direkt in 4-Oxyxanthon übergeführt werden, indem dabei die Methoxygruppe verseift wird:



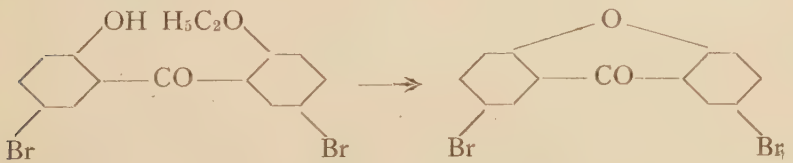
Es lassen sich statt der Orthochlorbenzoësäure auch Derivate derselben in der angegebenen Weise mit Phenolen kondensieren; so die 6-Chlor-3-Methoxybenzoësäure, die 4-Nitro-2-chlorbenzoësäure, die 2,4-Dichlorbenzoësäure. Das aus der 6-Chlor-3-Methoxysalicylsäure dargestellte Xanthon ist identisch mit dem aus Orthochlorbenzoësäure und Hydrochinonmonomethyläther enthaltenen:





Durch entsprechende Kombinationen lassen sich also auf diesem Weg die verschiedensten Xanthone darstellen. Man kann ausserdem noch weitere Möglichkeiten dadurch schaffen, dass man die gebildeten Arylsalicylsäuren, ehe man sie ins Xanthon überführt, noch substituiert. Auf diese Weise haben Gräbe und Arbenz[1]) ein Tribrom- und ein Dinitroxanthon erhalten.

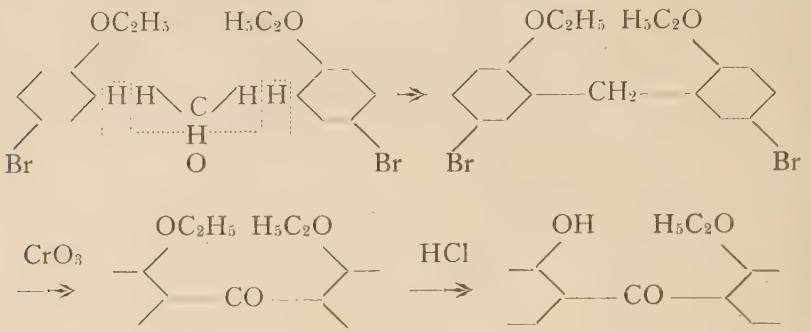
3. Diels und Rosenmund[2]) sind mit Hilfe einer unerwarteten Reaktion ebenfalls zu Derivaten des Xanthons gelangt. Als sie den sauren Aethyläther des 2,2¹-Dioxy-5,5¹-Dibrombenzophenons mit alkoholischem Kali erhitzten trat Alkoholabspaltung ein und sie erhielten 2,7-Dibromxanthon. Die überraschend leichte Ringschliessung dürfte wohl einer Näherung der Hydroxyl- und Aethoxylgruppe zuzuschreiben sein, wodurch die Alkoholabspaltung erleichtert wird, zumal da Gelegenheit zur Bildung einer sehr stabilen Verbindung gegeben ist:



Die Synthese lässt sich zur Darstellung von anderen substituierten Xanthonen verwenden, wenn es gelingt, die Methode zur Herstellung der substituierten 2-Oxy-2¹-Aethoxybenzophenone zu verallgemeinern. Zu dem oben erwähnten Benzophenon gelangten Diels und Bunzl[3]) durch Kondensation von Formal-

1) Ann. d. Chem. 257, 91 [1890].
2) Ber. 39, 2358 [1906].
3) Ber. 38, 1495 [1905].

dehyd mit p-Bromphenetol und Oxydation des entstandenen 2,2¹-Diäthoxy-5,5¹-Dibrom-Diphenylmethans zum entsprechenden Benzophenon. Beim Erhitzen mit Salzsäure oder Aluminiumchlorid wird nur eine Aethoxygruppe verseift und es entsteht das 2-Oxy-2¹-Aethoxy-5,5¹-Dibrombenzophenon:



4. Eine ebenfalls noch wenig ausgebaute Xanthonsynthese ist die von Fosse [1]). Analog der Umsetzung von Orthophenylphosphat mit Cyankalium zu Benzonitril und Kaliumphosphat lässt sich erwarten, dass sich Orthophenylphosphat mit Alkalikarbonat zum Phenylester der Kohlensäure umsetzt. Bei den von Fosse angewandten Reaktionsbedingungen — trockene Destillation eines Gemisches der beiden Körper — tritt jedoch Abspaltung von Kohlendioxyd ein und es entstehen neben einander Phenol, Xanthon und etwas Phenyloxyd ($C_6H_5 . O . C_6H_5$). Von substituierten Phenolen hat Fosse bis jetzt lediglich das Ortho- und Parakresol und das Thymol, sowie das α-Naphtol in die entsprechenden Xanthone übergeführt. Die Methode dürfte jedoch einer Verallgemeinerung fähig sein.

Einen Aufschluss über den Verlauf dieser Reaktion gibt vielleicht das Verhalten des Phenylkarbonats beim Erhitzen mit Alkalikarbonaten. Phenylkarbonat, das für sich allein erhitzt unzersetzt bei 300° siedet, geht, wie Fosse [2]) gefunden hat, mit Alkalikarbonaten zusammen erhitzt, schon bei 220° unter Kohlensäureentwicklung und Abgabe von Phenoldämpfen je nach der Menge des zugegebenen Alkalikarbonats entweder in Phenylsalicylsäure oder deren Phenylester über. Aus letzteren kann dann durch Wasser-, bezw. Phenolabspaltung Xanthon entstehen.

1) Bull. 31, 249 [1904].
2) Bull. 31, 250 [1904].

Durch direkte Einführung von Substituenten in das Xanthon wurden bis jetzt lediglich Brom- und Nitroderivate, sowie eine Sulfosäure dargestellt.

Ein Mono-Brom- und ein Di-m-Bromxanthon entstehen neben einander beim Erhitzen von Xanthon mit Brom auf 180°. Die Konstitution des Dibromxanthons ergab sich aus seiner Synthese aus Bromsalicylsäure (COOH : OH : Br = 1 : 2 : 5) und Essigsäureanhydrid.

Mehr Interesse beanspruchen die Nitroderivate wegen ihrer Ueberführbarkeit in Oxyxanthone über die Amidoverbindungen weg. Beim Behandeln von Xanthon mit Salpetersäure bilden sich gleichzeitig zwei Dinitroxanthone. Das höher schmelzende β-Dinitroxanthon wurde von Wichelhaus und Salzmann[1]) entdeckt und von A. G. Perkin[2]) und Richter[3]) näher beschrieben. Perkin erhielt es durch Nitrieren des Xanthons mit Salpeter-Schwefelsäure, wobei in geringer Menge vermutlich noch ein Mononitroxanthon entsteht; die andern nitrierten mit rauchender Salpetersäure. In diesem Falle bildet sich noch ein zweites, niedriger schmelzendes Dinitroxanthon, zuerst von Richter beobachtet und von ihm als α-Dinitroxanthon bezeichnet. Rein dargestellt wurde dieses α-Dinitroxanthon jedoch erst von Gräbe[4]), nach dessen Angaben es ausschliesslich entstehen soll, wenn man Xanthon in der Kälte mit rauchender Salpetersäure nitriert und einige Tage stehen lässt.

Durch Reduktion gehen die beiden Nitroxanthone in Diaminoxanthone, schön kristallisierende, gelb gefärbte Basen über. Gräbe[5]) versuchte, aus diesen Diaminoxanthonen durch Diazotieren und Verkochen der so erhaltenen Lösungen Dioxyxanthone darzustellen. Bei diesem Verfahren entstehen jedoch braune, alkaliunlösliche und unkrystallisierbare Produkte: ihre Zusammensetzung allerdings entspricht der eines Dioxyxanthons. Der Ersatz der Amidogruppen durch Hydroxyl gelang Gräbe schliesslich durch Erhitzen der Basen mit verdünnter Salzsäure im Einschlussrohr auf 200°, wobei aus dem β-Diamidoxanthon ein Isomeres des Euxanthons, β-Isoeuxanthon, aus α-Diamido-

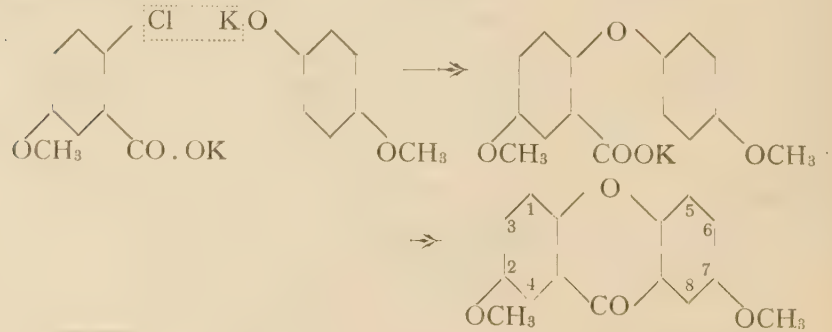
1) Ber. 10, 1400 [1877].
2) Chem. Soc. 43, 189 [1883].
3) Journ. für pr. Chem. 28, 292 [1883].
4) Ann. d. Chem. 257, 85 [1890].
5) Ann. d. Chem. 254, 286 [1889].

xanthon dagegen ein Monooxyxanthon entsteht. Die Ausbeuten bei diesem Verfahren sind jedoch sehr schlecht.

Da es für die Durchführung einer andern Arbeit sehr wünschenswert war, grössere Mengen des von Gräbe entdeckten β-Isoeuxanthons zur Verfügung zu haben, wurde mir von Herrn Geheimrat v. Baeyer die Aufgabe übertragen, nach einer geeigneten Darstellungsmethode zu suchen und zugleich die Stellung der Hydroxylgruppen zu bestimmen.

Die Vermutung lag sehr nahe, dass bei der Diazotierung des β-Diaminoxanthons und der Verkochung zum Phenol bessere Erfolge erzielt würden bei Verwendung der festen Diazoverbindung. Dieser Kunstgriff hatte sich bei Umsetzungen mit Diazoniumverbindungen schon oft als vorteilhaft erwiesen; es sei hier nur an die Darstellung von Trijodtriphenylkarbinol aus dem Diazoniumsalz des Fuchsins erinnert. Man erhält das Diazoniumsulfat des β-Diaminoxanthons leicht nach der Methode von Knoevenagel; zur Abscheidung dient seine Schwerlöslichkeit in Aethylalkohol. Es ist eine sehr beständige Verbindung, die aus Methylalkohol umkrystallisiert werden kann. Beim Kochen mit Wasser entsteht nicht das Dioxyxanthon, sondern der schon von Gräbe beobachtete braune, alkaliunlösliche Körper. Dagegen gelingt es durch Erhitzen des Diazoniumsulfats mit 70%iger Schwefelsäure auf 140° und nachfolgendes Ausspritzen mit Wasser das β-Isoeuxanthon in vorzüglicher Ausbeute zu erhalten.

Durch Methylieren geht es in einen Dimethyläther über, der von v. Baeyer[1]) auf einem andern Weg erhalten worden war, der über die Stellung der Methoxygruppen keinen Zweifel liess, nämlich nach der oben beschriebenen Ullmann'schen Xanthonsynthese aus 6-Chlor-3-Methoxybenzoësäure und Hydrochinonmonomethyläther:



2,7-Dimethoxyxanthon.

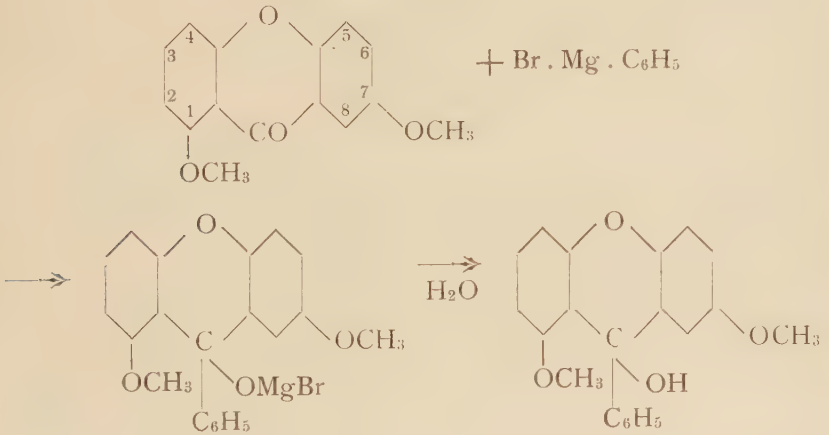
1) Noch nicht veröffentlicht.

Die Identität der beiden Dimethoxyxanthone ergab sich nicht nur aus der Uebereinstimmung der äusseren Eigenschaften und des Schmelzpunkts, sondern auch durch Ueberführen der beiden Dimethoxyxanthone in dasselbe Dimethoxyphenylxanthydrol.

Mit der Erkennung des β-Isoeuxanthons als 2,7-Dioxyxanthon war auch die Stellung der Nitrogruppen im β-Dinitroxanthon festgelegt. Schon G r ä b e [1]) war auf Grund einer Synthese des β-Dinitroxanthons aus Dinitrophenylsalicylsäure und Schwefelsäure zu dem Schluss gekommen, dass die Nitrogruppen eine der drei Stellungen 2,4 — 2,5 oder 2,7 einnehmen müssen. Die letztere Vermutung hat sich als die richtige erwiesen.

Im experimentellen Teil sind sodann noch eine aus Euxanthon durch Behandeln mit Bromphenylmagnesium erhaltene Verbindung sowie Derivate derselben beschrieben, deren Darstellung im Zusammenhang mit einer andern Arbeit unternommen wurde.

Da Bromphenylmagnesium auf Körper mit Hydroxylgruppen nur schlecht einwirkt, eine Erfahrung, die ich auch beim Euxanthon bestätigt fand, stellte ich Euxanthondimethyläther dar und brachte diesen mit Bromphenylmagnesium zur Reaktion, wobei in vorzüglicher Ausbeute das schön krystallisierende 1,7-Dimethoxyphenylxanthydrol entsteht.



Zwecks Ueberführung in das entsprechende 1,7-Dioxyphenylxanthydrol wurde es mit Aluminiumchlorid in Antimon-

1) Ann. d. Chem. 257, 85 [1890].

trichloridlösung verseift. Beim Zersetzen des erstarrten Reaktionsgemischs mit Wasser und hierauf folgenden Zusatz von rauchender Salzsäure bis zur Lösung der Antimonoxyde bleibt das Chlorid des Dioxyphenylxanthydrols als krystallinisches Pulver zurück. In Natronlauge löst sich das Chlorid mit blaugrüner Farbe auf, die aber bei Zusatz von mehr Alkali wieder verschwindet. Säuert man die farblose alkalische Lösung mit Essigsäure an, so fällt das 1,7-Dioxyphenylxandhydrol in graulich-weissen Flocken aus, die sich leicht in Aether lösen. Aus der ätherischen Lösung, die stets intensiv blau gefärbt ist, vermutlich durch Anhydrisierungsprodukte des Dioxyphenylxanthydrols, konnte ich jedoch das Karbinol nicht in krystallisierter Form gewinnen, auch andere Lösungsmittel, die ich versuchte, führten nicht zum Ziel; ich stellte daher zunächst einige krystallisierte Derivate des Karbinols her, das Amid und den Aethyläther. Ersteres entsteht beim Behandeln des Karbinolchlorids mit konzentriertem Ammoniak als amorphe, körnige, weisse Masse. Löst man diese in Pyridin und setzt Ligroin bis zur Trübung zu, so erhält man das Amid in Form seiner Pyridinverbindung in schön ausgebildeten Nadeln und Prismen krystallisiert. Die Mutterlauge dieser Krystallisation wurde mit Alkali ausgeschüttelt und das aus der alkalischen Lösung mit Essigsäure ausgefällte Amid in Aether aufgenommen. Der Aether hinterliess das Amid nach dem Abdunsten im Vakuum zunächst als amorphe Masse, die aber beim Anreiben krystallinisch erstarrte und nach mehrmaligem Waschen mit Aether rein war. Beim Lösen in Alkali zeigt das Amid genau das gleiche Verhalten wie das Karbinol.

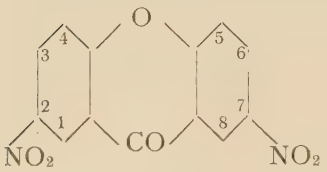
Der 1,7-Dioxyphenylxanthydroläthyläther wurde durch Umsetzen des Karbinolchlorids mit Natriumäthylat erhalten. Er krystallisiert sehr schön, enthält aber, wie aus der Analyse hervorgeht, noch Krystallalkohol, von dem er nicht befreit werden kann, ohne dass das ganze Molekül in Mitleidenschaft gezogen wird. Beim Erhitzen färbt sich nämlich der Aethyläther und ebenso das Amid dunkelblau und es entsteht ein neuer Körper vom ungefähren Schmelzpunkt 265—270°, der, wie die Analyse zeigt, aus dem Aethyläther oder Amid durch Austritt eines Moleküls Aethylalkohol, bezw. Ammoniak entstanden ist. Er löst sich in Chloroform sehr leicht mit intensiv blauer Farbe, etwa der des Anilinblaus. Dieselbe blau gefärbte Lösung erhält man, wenn man eine Lösung des Amids oder Aethyläthers in

Anisol oder einem andern hochsiedenden Lösungsmittel kurze Zeit zum Sieden erhitzt. In Alkali löst sich der Körper mit blaugrüner Farbe auf, die aber nur kurze Zeit besteht. Auch die Lösung in Alkohol, ursprünglich blau, verliert ihre Farbe beim kurzen Erwärmen.

Ueber die Konstitution dieses Körpers kann erst eine weitere, eingehendere Untersuchung entscheiden.

Experimenteller Teil.

2,7-Dinitroxanthon.

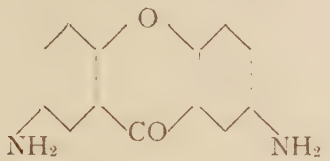


Der Ausfall der Nitrierung des Xanthons ist in hohem Grade von der Temperatur und der Konzentration der Salpetersäure abhängig. Die in der Literatur vorgefundenen Vorschriften von Richter, Perkin und Gräbe (s. o.) erwiesen sich alle als zur Darstellung grösserer Mengen von Dinitroxanthon ungeeignet, da die Trennung der entstehenden Isomeren stets mit grossem Materialverlust verknüpft ist. Dagegen hat sich folgendes Verfahren als sehr geeignet erwiesen.

In ein Gemisch von 100 g rauchender Salpetersäure und 100 g konzentrierter Schwefelsäure, das mit Eiswasser gekühlt wird, trägt man in kleinen Portionen 10 g Xanthon ein, wobei sich die Mischung nicht zu sehr erwärmen soll. Wenn alles gelöst ist, lässt man noch eine halbe Stunde stehen. Hierauf wird vorsichtig Eis zugesetzt bis zur beginnenden Trübung. Nach kurzer Zeit erfüllt sich die Flüssigkeit ganz mit weissen Nadeln. Nun setzt man die Fällung vorsichtig mit Eis weiter fort, damit alles möglichst krystallinisch abgeschieden wird. Zum Schluss verdünnt man noch mit Wasser, saugt ab und trocknet. Ausbeute 14 g (theoretisch). Schmp. 240—45 °. Man übergiesst das Rohprodukt mit 100 g Benzol, kocht längere Zeit am Rückflusskühler und filtriert heiss ab. Der Rückstand schmilzt jetzt bei 250—55 ° (11 g). Durch Umkrystallisieren aus 2 Teilen

Nitrobenzol und Waschen der ausgeschiedenen Krystalle mit Benzol erhält man das Dinitroxanthon rein vom Schmp. 265—66°. (Gräbe 260°). Ausbeute 10 g.

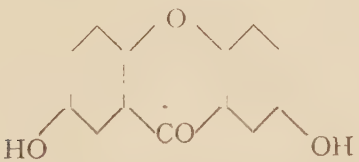
2,7-Diaminoxanthon.



Vorteilhafter als die von Gräbe und Perkin angegebene Reduktion des Dinitroxanthons mit Zinn und Salzsäure erwies sich die Reduktion mittels Zinnchlorür.

Man stellt sich zunächst eine Lösung von 150 g krystallisiertem Zinnchlorid in 150 g konzentrierter Salzsäure und 150 g 96%igem Alkohol her. Man erhitzt sie zum Sieden und trägt allmählich 30 g 2,7-Dinitroxanthon in kleinen Portionen ein. Die Nitroverbindung wird reduziert, wobei sich die Flüssigkeit gelb färbt. Gleichzeitig scheidet sich das Zinndoppelsalz der Base aus. Man kocht noch einige Zeit am Rückflusskühler, lässt dann abkühlen und saugt das Doppelsalz über Glaswolle ab. Hierauf wird es in Wasser gelöst, die Lösung mit Natronlauge übersättigt, das ausgeschiedene β-Diamidoxanthon abgesaugt und ausgewaschen. Zur Entfernung der letzten Reste Zinn löst man das Rohprodukt in verdünnter Salzsäure und behandelt die Lösung mit Schwefelwasserstoff. Man filtriert vom Schwefelzinn ab, fällt die Base mit Ammoniak, saugt sie ab und trocknet sie nach dem Auswaschen auf dem Wasserbad. Sie ist so für die weitere Verwendung genügend rein.

2,7-Dioxyxanthon.

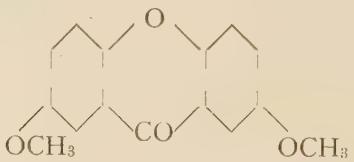


Darstellung des Diazoniumsulfats: 10 g Diamidoxanthon werden in 100 g konzentrierter Schwefelsäure gelöst, indem

man die fein zerriebene Substanz unter Umschütteln allmählich in die Säure einträgt. Dann gibt man unter Schütteln 30 g Methylalkohol langsam zu und lässt auf Zimmertemperatur abkühlen, wobei sich eine kleine Menge Sulfat ausscheidet. Hierauf trägt man vorsichtig unter Umschütteln 40 g Amylnitrit (frisch destilliertes) in kleinen Mengen ein, wobei man die Temperatur nicht über 40 ° steigen lässt. Dann bleibt die Lösung eine halbe Stunde lang sich selbst überlassen. Ehe man zur Abscheidung des Diazoniumsulfats schreitet, setzt man noch etwas Methylalkohol zu und gibt dann erst Aethylalkohol bis zur beginnenden Trübung zu. Das Sulfat krystallisiert allmählich in schönen Prismen aus. Durch Zusatz von mehr Aethylalkohol wird die Abscheidung vervollständigt. Man saugt die Diazoniumverbindung ab und wäscht mit Alkohol und zuletzt noch mit Aether aus. Ausbeute 17 g.

Darstellung des Dioxyxanthons: Man löst 10 g Diazoniumsulfat in 150 g 70%iger Schwefelsäure und erwärmt die Lösung mit kleiner Flamme. Bei etwa 110—120° beginnt die Gasentwicklung. Man schüttelt öfters um und lässt die Temperatur allmählich bis auf 150° steigen. Wenn die Umsetzung beendet ist, gibt man vorsichtig heisses Wasser zu, wodurch das Dioxyxanthon körnig ausgefällt wird. Man lässt abkühlen, saugt ab und wäscht mit Wasser aus. Das Dioxyxanthon wird so als körniges Pulver von schwach grünlicher Farbe erhalten, das zur weiteren Verarbeitung genügend rein ist.

2,7-Dimethoxyxanthon.



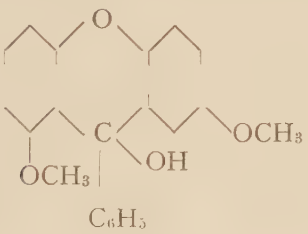
9 g Dioxyxanthon werden in 10 g 20%iger Natronlauge gelöst und 90 g Wasser hinzugefügt; nach Zugabe von 12 g Dimethylsulfat wird einige Zeit auf der Maschine geschüttelt, wobei sich ein feiner grauer Niederschlag abscheidet. Um eine vollständige Methylierung zu erzielen, setzt man abwechselnd kleine Mengen Dimethylsulfat und Natronlauge zu. Das Ende der Reaktion ergibt sich daran zu erkennen, dass sich die Flüssig-

keit beim Alkalischmachen nicht mehr gelb färbt. Man saugt den Niederschlag ab, wäscht ihn mit Wasser aus und trocknet ihn auf dem Wasserbad. Ausbeute 10 g. Zur Reinigung wird er in einem Gemisch von 150 g absolutem Alkohol und 150 g Aceton gelöst, die Lösung etwas eingeengt und erkalten lassen. Die Substanz scheidet sich dabei in schwach gelblich glänzenden Blättchen vom Schmp. 180° aus. Ausbeute 7,5 g. Analyse: 0,1119 g Substanz gaben 0,2882 g CO_2 und 0,0506 g H_2O

$C_{15}H_{12}O_4$ Ber. C 70,29 H 4,72
Gef. C 70,24 H 5,06

Die Substanz ist in jeder Hinsicht identisch mit der nach Ullmann aus 6-Chlor-3-methoxybenzoësäure und Hydrochinonmonomethyläther erhaltenen.

1,7-Dimethoxyphenylxanthydrol.



Das zu diesen Versuchen nötige Euxanthon wurde aus Indischgelb nach der Vorschrift von Gräbe gewonnen. Nahezu alles Euxanthon war in Form von Euxanthinsäure enthalten. Die Ausbeute an Rohprodukt war 35%; zur Reinigung wurde es aus Anisol umkrystallisiert, in dem es in der Wärme ziemlich leicht löslich ist. Den Euxanthondimethyläther erhielt ich ebenfalls nach Gräbes[1]) Vorschrift. Zum Umkrystallisieren eignet sich Benzol besser als das von ihm angegebene Ligroin. Darstellung des Dimethoxyphenylxanthydrols: Man bereitet sich aus 1,2 g Magnesium, 12 g Brombenzol und 30 ccm wasserfreiem Aether eine Lösung von Bromphenylmagnesium. Wenn alles Metall verschwunden ist, jagt man den Aether möglichst weg. Hierauf werden 9 g Euxanthondimethyläther, gelöst in 100 ccm warmem Benzol auf einmal zugesetzt. Nachdem sich die heftige Reaktion gelegt hat, wird noch eine halbe Stunde

1) Ann. d. Chem. 318, 366 [1901].

auf dem Wasserbad erwärmt, wobei sich ein weisser krystallinischer Niederschlag ausscheidet. Man lässt erkalten, zersetzt in bekannter Weise mit Eiswasser und Essigsäure, destilliert den grössten Teil des Benzols ab und dampft den Rückstand aus. Das Karbinol scheidet sich dabei als schwach grünlich gefärbe, krystallinische Masse aus. Nach dem Absaugen und Nachwaschen mit etwas Aether erscheint sie rein weiss. Durch Umkrystallisieren aus Benzol-Ligroin erhält man das Karbinol in Form von farblosen Prismen vom Schmp. 164—65 °.

Das Karbinol löst sich in konzentrierter Schwefelsäure oder Salzsäure mit intensiv roter, etwas ins bläuliche spielender Farbe auf. Durch Wasser werden die Lösungen unter Rückbildung des Karbinols zersetzt, jedoch ist die Beständigkeit des Karbinolchlorids gegen Wasser bedeutend grösser als etwa die des Phenylxanthydrolchlorids.

Analyse: 0,2400 g Substanz gaben 0,6626 g CO_2 und 0,1184 g H_2O

$C_{21}H_{18}O_4$ Ber. C 75,42 H 5,43

Gef. C 75,30 H 5,51

1,7-Dioxyphenylxanthydrolchlorid.

50 g Antimontrichlorid werden über freier Flamme geschmolzen und 10 g fein gepulvertes Aluminiumchlorid allmählich eingetragen. Man lässt die Lösung erkalten, bringt sie durch gelindes Anwärmen eben zum Schmelzen und gibt 5 g fein gepulvertes Dimethoxyphenylxanthydrol zu. Beim Umschütteln geht das Karbinol unter Aufschäumen (Entweichen von Methylchlorid) in Lösung; gleichzeitig färbt sich die Flüssigkeit tief violett. Man erwärmt nun genau 10 Minuten im siedenden Wasserbad, lässt dann erkalten und zersetzt die erstarrte Masse mit Eiswasser. Zum Schluss fügt man wieder so viel konzentrierte Salzsäure zu, dass das ausgefällte basische Antimonchlorid wieder ganz in Lösung geht. Das Karbinolchlorid hinterbleibt als violettschwarze krümelige Masse. Zur Reinigung wird in Alkali gelöst, die alkalische Lösung mit Essigsäure angesäuert und das abgeschiedene flockige Karbinol in Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung wird mit Bikarbonat entsäuert und mit Natriumsulfat getrocknet. Leitet man dann in die trockene Lösung einen langsamen Strom von Salzsäuregas, so scheidet sich das Karbinolchlorid als violettschwarzes Krystallpulver aus.

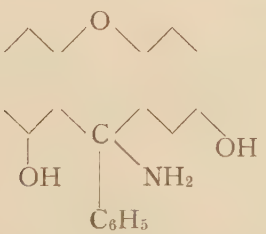
Man saugt es ab und wäscht es mit Aether aus. Durch Trocknen über Natronkalk werden die letzten Reste anhaftender Salzsäure entfernt.

Das Karbinolchlorid ist in Wasser schwer löslich; es wird davon, im Gegensatz zum Chlorid des Dimethoxyphenylxanthydrols, nicht zersetzt. In Alkohol ist es leicht löslich mit blauvioletter Farbe. Erhitzt man das Chlorid mit Chinolin, so erhält man eine blaue Lösung, die offenbar denselben Körper enthält, der beim Erhitzen des Karbinolamids und -äthyläthers entsteht.

Analyse: 0,1251 g Substanz gaben 0,3198 g CO_2 und 0,0474 g H_2O
0,3398 g „ „ 0,1508 g Ag Cl
$C_{19}H_{13}O_3Cl$ Ber. C 70,25 H 4,04 Cl 10,92
Gef. C 69,75 H 4,23 Cl 10,97

Wird die Lösung der Substanz in Antimonchlorid-Aluminiumchlorid länger als 10 Minuten erhitzt, so tritt eine tiefer greifende Zersetzung ein. Bei einer Erhitzungsdauer von 25 Minuten fand sich nur noch wenig Karbinolchlorid vor; in der Hauptsache bestand das Reaktionsprodukt aus Euxanthon; es wurde also auch der am Brückenkohlenstoff sitzende Phenylrest abgespalten.

Amid des 1,7-Dioxyphenylxanthydrols.



2 g Chlorid werden mit 10 g konzentriertem Ammoniak übergossen und innig zerrieben. Das Chlorid wird sofort entfärbt und verwandelt sich in eine graulichgrüne amorphe Masse. Nach dem Trocknen wird sie in wenig Pyridin in der Kälte gelöst, etwas Benzol und dann Ligroin zugesetzt, bis die anfangs grünlich erscheinende Ausfällung eine weise Farbe annimmt. In diesem Moment wird rasch abfiltriert und die Lösung einige Zeit stehen lassen. Es scheiden sich büschelförmig verwachsene oder rautenförmig angeordnete Prismen aus, die durch Wieder-

holung desselben Prozesses gereinigt werden können. Ausbeute 0,5 g.

Die Krystalle färben sich beim Erhitzen allmählich blauschwarz. Dabei entweichen Pyridin und Ammoniak. Beim Erhitzen in Anisollösung wird unter Blaufärbung und Abspaltung von Ammoniak und Pyridin wahrscheinlich derselbe Körper gebildet wie beim Erhitzen der Substanz für sich:

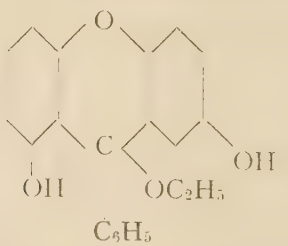
Analyse: 0,081 g Substanz gaben 5,2 ccm N (19°, 716 mm)
$C_{19}H_{15}O_3N, C_5H_5N$ Ber. N 7,29
Gef. N 7,11

Die Mutterlaugen von der Darstellung der Pyridinverbindung wurden mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt, die alkalische Lösung mit Essigsäure angesäuert, das flockig abgeschiedene Amid in Aether aufgenommen, der Aether mit Bikarbonat entsäuert und mit Natriumsulfat getrocknet. Die ätherische Lösung wurde dann im Vakuum abgedunstet, wobei das Amid als harzige Masse hinterblieb. Beim Anreiben wird es krystallinisch und kann durch mehrmaliges Waschen mit Aether rein weiss erhalten werden.

Beim Erhitzen verhält es sich wie die Pyridinverbindung; es verliert Ammoniak und färbt sich blauschwarz; beim Erhitzen in Anisollösung tritt die schon mehrfach erwähnte schöne blaue Färbung auf.

Analyse: 0,1291 g Substanz gaben 5,4 cmm N (18,50, 716 mm)
0,1358 g „ „ 0,3712 g CO_2 u. 0,0635 g H_2O
$C_{19}H_{15}O_3N$ Ber. C 74,72 H 4,95 N 4,60
Gef. C 74,53 H 5,23 N 4,62

Athyläther des 1,7-Dioxyphenylxanthydrols.



1 gr Karbinolchlorid wird in 10 ccm absolutem Alkohol gelöst und die berechnete Menge Natriumäthylat (3 Mol.), in Al-

kohol gelöst, hinzugefügt. Unter Ausscheidung von Chlornatrium färbt sich die Lösung grün. Bei Zusatz von mehr Alkali geht die Farbe auf ein schwaches Gelb zurück. Man verdünnt mit Wasser und leitet Kohlensäure ein. Der Karbinoläther scheidet sich in amorphem Zustand aus. Man nimmt ihn in Aether auf, schüttelt mehrmals mit Wasser durch und trocknet mit Bisulfat. Beim Einengen der ätherischen Lösung krystallisiert er in schief abgeschnittenen Prismen oder rhombischen Tafeln aus. Beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen fängt er bei 80° an sich dunkler zu färben, bei 118—120° schmilzt er unter Aufschäumen zu einer blauschwarzen Flüssigkeit.

Die Analyse ergab, dass die Substanz noch Krystallalkohol enthalten muss:

I 0,1670 g Substanz gaben 0,4500 g Cl_2 und 0,0932 g H_2O
II 0,1696 g Substanz gaben 0,3560 g Cl_2 und 0,0928 g H_2O

$C_{21}H_{18}O_4$ Ber. C 75,42 H 5,43
Gef. C I 73,47 H 6,24
II 73,33 H 6,08

$C_{21}H_{18}O_4 + C_2H_6O$ Ber. C 72,63 H 6,32

Zur Bestimmung der Menge des sich abspaltenden Alkohols wurde der Aethyläther im Kohlensäurestrom zuerst eine halbe Stunde lang im Toluolbad und dann bis zur Gewichtskonstanz im Xylolbad erhitzt. Er ging dahei in ein blauschwarzes Pulver über, das bei der Analyse Zahlen lieferte, die auf eine Zusammensetzung

$$C_{21}H_{18}O_4—C_2H_5 . OH = C_{19}H_{12}O_3$$

stimmen. Die Menge des aus dem Aethyläther abgespaltenen Alkohols ist bedeutend grösser als die nach obiger Gleichung sich berechnende, ein weiterer Beweis, dass er noch Krystallalkohol enthält:

0,1964 g Aethyläther verloren 0,0408 g an Gewicht
Abgespaltener Alkohol Ber. 13,77
Gef. 20,77

Analyse des Rückstandes. Schmp. 265°
0,1373 g Substanz gaben 0,3952 g Cl_2 und 0,0550 g H_2O
$C_{19}H_{12}O_3$ Ber. C 79,14 H 4,20
Gef. C 78,50 H 4,48

Aus Mangel an Material konnte der Köper vorerst nicht weiter untersucht werden.

CURRICULUM VITAE.

Ich, Hans Aickelin, protestantischer Konfession, wurde geboren am 8. Februar 1885 in Reutlingen (Württemberg) als Sohn des Kaufmanns Hans Aickelin und seiner Frau Helene, geb. Schmahl. Von September 1893 bis Juli 1903 besuchte ich die Oberrealschule zu Reutlingen, die ich mit dem Absolventenzeugnis verliess. Im Oktober 1903 bezog ich die Universität München, an der ich mich seither dem Studium der Chemie widmete.